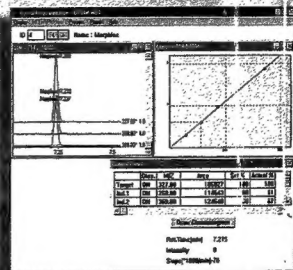
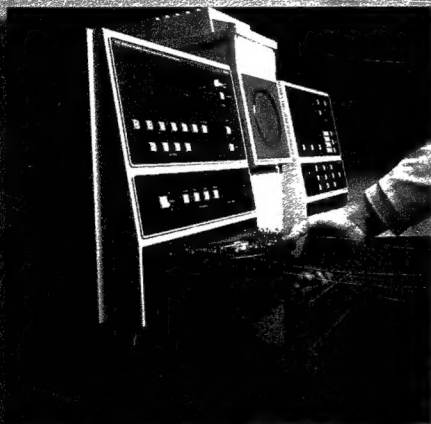
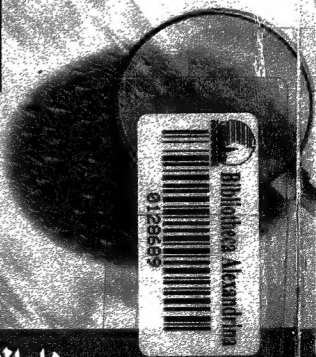


التحليل الدقيق لبيئات السحور والموثبات البيئية
في مكونات النظام البيئي



الافتحى عبد العزيز عفيفى



دار الفجر للنشر والتوزيع

التحليل الدقيق

لمتبقيات السموم والملوثات البيئية

في مكونات النظام البيئي

التحليل الدقيق لمتبقيات السموم والملوثات البيئية في مكونات النظام البيئي

تأليف

أ.د. فتحي عبد العزيز عفيفي

أستاذ كيمياء المبيدات والسموم

د. خالد عبد العزيز محمد

مدرس كيمياء المبيدات

دار الفجر للنشر والتوزيع

رقم الإيداع
2000 / 2645
الترقيم الدولي I.S.B.N.
977- 5499 - 61 - 5

حقوق النشر
الطبعة الأولى 2000 م
جميع الحقوق محفوظة للناشر

دار الفجر للنشر والتوزيع
4 شارع هاشم الأشقر - النزهة الجديدة - القاهرة
تليفون : 2944119 (00202)
فاكس : 2944094 (00202)

لا يجوز نشر أي جزء من الكتاب أو اختزان مادته بطريقة الاسترجاع أو نقله علي أي نحو أو بأي طريقة سواء كانت إلكترونية أو ميكانيكية أو بخلاف ذلك إلا بموافقة الناشر علي هذا كتابة ومقدما .

المحتويات

مقدمة

٣

الباب الأول : الإعتبارات الواجب مراعاتها عند التحليل
المتعدد لمتبقيات السموم في مكونات النظام
البيئي

٥

الباب الثاني : أسس عمليات الإستخلاص والتنقية
لمتبقيات السموم والملوثات البيئية
في العينات البيئية والبيولوجية

٣١

الباب الثالث : الفصل الكروماتوجرافي
* الكروماتوجرافي والقوي المؤثرة على
الجزء وأقسامه .

٨٥

* كروماتوجرافي الأعمدة وميكانيكية هجرة المكون عليه
والوضع النسبي لمناطق الإنفصال على العمود.
* الطرق المختلفة لحشو وتهيئة العمود
* الطرق المختلفة للتحليل الكروماتوجرافي بالأعمدة
مواد الانمصااص بالأعمدة وشحناتها وأمثلة لبعض
الأعمدة الشائعة الاستخدام في فصل وتنقية
السموم والملوثات البيئية
* تقييم العمود والفصل بأنواعه وآلية عمله

* الكروماتوجرافي الورقي وآلية الفصل عليه
* ورق الكروماتوجرافي وتركيبه وأنواعه
* طرق التطوير المختلفة المواد المظهرة وطرق
الإظهار التحليلات الوصفية والكمية
* التبادل الأيوني السيليولوزي

- *كروماتوجرافي التفريد الدقيق
- *ميكانيكية الفصل وأساسيات الطريقة
- *تجهيز مادة الامصاص وفرد الطبقة الرقيقة
- *التنقيط والتطوير والاظهار وتوثيقه
- *كروماتوجرافي التفريد ذو البعدين والمنعكس
- *التقدير الكمي مقارنة لمستويات التتبع
- والتقدير بالناتوجرام لعديد من السموم والملوثات
- البيئية تفاعلات التحول والإستقاق

الباب الرابع : الطرق الإسبكتروفوتومترية ٢٠٥

- * طيف الامتصاص في منطقة الأشعة المرئية
- * طيف الامتصاص في منطقة الأشعة فوق البنفسجية
- * طيف الامتصاص في منطقة الأشعة تحت الحمراء
- * الإنبعاث الذري فوتومتر وإسبكتروفوتومتر اللهب
- * الفلوروسنس والوسفورسنس
- * الإمتصاص الذري

الباب الخامس : التحليل الطيفي بالرتين النووي المغناطيسي ٣١٩

الباب السادس : طيف الكتلة ومطياف الكتلة ٣٥٣

الباب السابع : الكروماتوجرافي الغازي والغازي السائل ٣٩١

الباب الثامن : كروماتوجرافي السائل عالي الأداء ٥٤٥

مصطلحات ٥٧٧

المراجع ٥٨٥

مقدمة

أدت ثورة التطور العلمي والصناعي الهائل في صناعة الكيماويات بمختلف أنواعها علاوة على الاستخدام المكثف والعشوائي الغير واعى للكيماويات الزراعية كالأسمدة ومبيدات الآفات بجانب زيادة الكتلة البشرية وما يتبعها من زيادة الأنشطة البشرية المختلفة إلى معظم وتزايد مشكلة التلوث البيئي وبمستويات ملحوظة ومتفاوتة في مكونات النظام البيئي كالمياه (مياه الأنهار والبحيرات ومياه البحار والمحيطات والبحيرات المالحة) والهواء الجوي والتربة / ترسبات والمواد الغذائية المستخدمة في الغذاء الأدمي والحيواني وأخيراً يصل محتواهم للكتلة الحية والتي يتربع على رأسها الإنسان .

ونتيجة لذلك معظم أيضاً دور التحليل الدقيق والمتعدد لمتبقيات السموم والملوثات البيئية في مكونات النظام البيئي خاصة بعد أن بلغت الدقة والكفاءة في عملية التحليل حتى تركيزات ضئيلة للغاية بلغت الجزء في البليون والجزء في التريليون من الجرام وهو ما يعني الكشف عن النانوجرام والبيكوجرام من متبقيات السموم والملوثات البيئية .

وتزيد من صعوبة الكشف والتقدير خاصة مع الأفراد عديمي الخبرة في هذا المجال في هذا المجال الدقيق ولهذا تلعب الخبرة للقيام بعمليات التحليل دوراً كبيراً من حيث إختيار الطرق التي تؤدي إلى الحصول على نتائج مرضية بأقل جهد ووقت وكيماويات وهو بدوره ما يقلل معه تكاليف عمليات التحليل والتي أصبحت باهظة التكاليف الآن ، وعليه فاختيار الطريقة المناسبة في التحليل تعد من الأمور الصعبة من حيث مقدرتها على الكشف عن المركب الأصلي ونواتج تمثيله نوعياً وكمياً وكفاءة عالية .

ونحن في هذا الصدد نقدم إحدى الإصدارات باللغة العربية والتي تنفذها المكتبة العربية والتي تتناول الإعتبارات الواجب مراعاتها عند التحليل المتعدد لمتبقيات السموم في مكونات النظام البيئي وأسس عمليات

الإستخلاص والتقية لمبتقيات السموم والملوثات البيئية في العينات البيئية والبيولوجية والفصل الكروماتوجرافي بالأعمدة والسورق والتفريد اللوني الدقيق والطرق الإسبكتروفوتومترية كطيف الامتصاص في منطقة الأشعة المرئية وفي منطقة الأشعة فوق البنفسجية ومنطقة الأشعة تحت الحمراء و الإنبعاث الذري كفوتومتر وإسبكتروفوتومتر الذهب والفلوروسنس والوسفورسنس والإمتصاص الذري كذلك التحليل الطيفي بالرنين النووي المغناطيسي وطيف الكتلة ومطياف الكتلة والكروماتوجرافي الغازي والغازي السائل و كروماتوجرافي السائل عالي الأداء والتي نأمل أن تكون إضافة مرجعية وعلمية وتطبيقية للقائمين بالعمل في هذا المجال .

والله نسال أن تكون جهداً وإضافة ينتفع بها في هذا المجال

والله ولي التوفيق

المؤلفان

الباب الأول

الإعتبرات الواجب مراعاتها عند التحليل المتعدد الدقيق
لمتبقيات السموم والملوثات البيئية
في مكونات النظام البيئي

الإعتبرات الواجب مراعاتها عند التحليل المتعدد الدقيق لمتبقيات السموم في مكونات النظام البيئي :

تمثل عمليات أعداد وخطط العينات لتقدير مستويات الملوثات بها عامل هام ومؤثر في دقة النتائج المتحصل عليها حيث أن وجود العينة الممثلة للوسط المأخوذة منه وسبل توجيهها للمعمل للحفاظ على السلامة الكيميائية لمتبقيات السموم بها مع الأخذ في الإعتبار عشوائية العينة وحجم العينة والذي يحدده مستوى الحساسية والدقة المطلوبة ، كل هذه الأمور تعتبر من الإتصالات الصحيحة للحصول على تحليل جيد لمتبقيات السموم في الأنظمة البيئية المختلفة حيث تأتي عمليتي الاستخلاص والتنقية والتي تختلف باختلاف المتبقيات المراد تقديرها وطبيعة المادة المستخلصة وفي نفس الوقت لا بد وأن تكون ذات كفاءة ومقدرة عالية في إسترجاع متبقيات السموم (Recovery) مع أقل قدر ممكن من المواد النخيلة والتي يتم الكشف عنها باستخدام أجهزة التحليل الدقيق والتي نالت تقدماً رهيباً في الأونة الأخيرة ومن أجل ذلك فإنه يجب مراعاة بعض الإعتبرات أثناء العمل للوصول إلى نتائج جيدة والمتمثلة في :

١ - إعتبرات تراعى قبل أخذ العينات البيئية والبيولوجية للتحليل الدقيق
للمتبقيات بها :

يجب مراعاة الإعتبرات التالية قبل أخذ العينات بمختلف أنواعها سواء
أكانت :

١-عينات بيئية (Environmental samples) : وتشمل

- عينات الهواء
- عينات المياه كمياء الأنهار والبحيرات العذبة والبحار والبحيرات المالحة والمحيطات
- عينات تربة

٢-العينات البيولوجية (Biological samples) : وتشمل

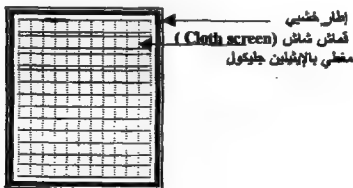
- كميئات الأنسجة الحيوانية
- عينات البشرية بمختلف أنواعها

ليتسنى توحيد المقاييس المتبعة في تحليل متبقيات السموم وذلك للحد بقدر الإمكان من التفاوت في الاختلافات الفردية سواء في :

١-١-١- الوسط المراد تحليل المتبقيات به :

حيث تتفاوت الاعتبارات المراعاة قبل أخذ العينة تبعاً لثوعية الوسط الطبيعي أو الوسط الحيوي الذي تسقط فيه أو عليه مخلفات المصود السامة (Deposits) أو الملوثات البيئية (Environmental pollutants) والمراد تحليل متبقياتها (Residus analysis) :

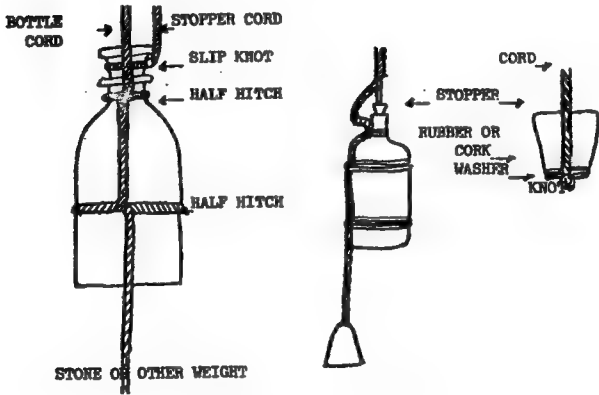
١-١-١-١- هواء (Air) : وتؤخذ عينات الهواء بطرق مختلفة أهمها ستارة القماش (Cloth screen) والمشبعة بمخلوط ٤٠ % إيثيلين جليكول في الأسطوان المثبتة في إطار خشبي وتوضع في أماكن أخذ العينة لمدة ٢٤ ساعة ويعيب على هذه الطريقة عدم معرفة كمية الهواء التي تمر خلال الثقوب الدقيقة بالستارة والتي ينسب لها كمية الملوثات بعد ذلك ولكنها تتميز بأنها غير مكلفة وتعطي فكرة مبدئية عن مدى التلوث الموجود بالمنطقة وهناك وحدة أخذ العينات الصلب (Solid sampler) وهو عبارة عن أنبوبة زجاجية تحتوي على مادة أنمصا ص يمر عليها الهواء ثم يحصل على السموم والملوثات بإزاحتها من على مادة الأنمصا ص وهناك أيضاً وحدة أريمبرج-سميث (Aremburg - Smith impinger system) والتي يوضع بداخلها إيثيلين جليكول ثم يمرر الهواء خلالها بمعدل ٢٨,٣ لتر / دقيقة لمدة ١٢ ساعة وهناك العديد من وحدات أخذ العينات والتي تسوق تجارياً لهذا الغرض ، شكل رقم (١ - ١)



شكل رقم (١-١) : وحدة أخذ عينات الهواء

١ - ١ - ٢ - المياه (Water) :

وفيه تستخدم وحدات خاصة لأخذ العينات المائية سواء من الأنهار أو البحار أو المحيطات أو مياه الترعر والمصارف من الأعماق المختلفة المرغوبة وبالأحجام المطلوبة وأيسر هذه الوحدات زجاجة أخذ العينات المائية شكل رقم (٢ - ١)



شكل رقم (٢-١) وحدة أخذ عينات المياه من أعماق مختلفة

١ - ٢ - ٣ : التربة (Soil) :

ويتم أخذ عينة التربة السطحية عن طريق الكشط أو الحفر حتى عمق ٥ سم (٢ بوصة) أما باطن التربة فتأخذ العينة الممثلة باستخدام أجهزة متخصصة لأخذ العينات من على أعماق مختلفة .

١-١-٤- التربة الرسوبية (Sediment) :

تؤخذ عينات الرسابة (الوحد) من قاع الأنهار أو البحار أو المحيطات أو الترع والمصارف بواسطة معدات خاصة تشبه إلى حد كبير المعدات التي تستخدم في تظهير الترع والمصارف .

١-١-٥- أسطح نباتية ورقية أو ثمرية (Plant surfaces) :

حيث يؤخذ عدد من العينات من كل وحدة تجريبية والتي يتوقف عددها على المساحة المربعة وبصفة عامة فإنه يجب بقدر الإمكان أخذ العينات الأولية بأسرع ما يمكن مع تسجيل الملاحظات الخاصة بذلك وأن يكون عامل الخبرة متوفر لدى الأفراد القائمين بجمع العينة .

ومما هو جدير بالذكر أن كمية الراسب المتخلف عقب معاملة سطح نباتي تختلف من حيث نوعية وطبيعة وشكل هذا السطح المترسبة : الواقعة عليه (Deposit) وكذلك تركيبة الخارجي :

• فكمية المتبقيات بأسطح أوراق البرتقال أعلى كثيرا عن أسطح أوراق الليمون

• في نفس الوقت فكمية المترسب على الأوراق أكبر من المترسبة على الثمار بنفس النبات

• أيضا تحتفظ الأسطح الشمعية والزيتية (Waxy and Oleo surfaces) بكمية أكبر من المترسبات خاصة المركبات الزيتية (Oil Concentrates) والمستحلبة (Emulsions) والقابلة للبلل (Wettable) وذلك نتيجة قابليتها للذوبان بها وسرعة اختراقها وتخللها (Penetration) لأنسجتها .

• في نفس الوقت تختلف كمية المترسب تبعاً لموضع وكثافة وشكل الورقة النباتية فالأوراق الكبيرة والعريضة والمجعدة وكثيفة الشعيرات أو الزغب والخشبية والدقيقة تستحوذ على كمية أكبر من المترسبات عن مثيلاتها الصغيرة والضيقة (نصلية) والملساء قليلة الشعيرات والرأسية وتزيد قدرتها على الاحتفاظ بها .

• وكذلك تقل كمية متبقيات المترسب في منطقة القمم النامية حيث يغلفها الغمد ويحميها ويعد هذا الفرق المورفولوجي لها أساساً لاختيارية التأثير (Selective effect) .

- كما نقل كمية متبقيات المترسب على الأسطح المعاملة في الإتجاه الشمالي عن مثيلاتها في الإتجاه الجنوبي (إتجاه حركة الرياح)
- الأوراق النباتية حديثة النضج أقل في قابليتها للبلل (Wettability) عن مثيلتها الناضجة .
- أيضاً تتخفّض كمية المترسب على السطح السفلي للورق (Lower surface) عن السطح العلوي المقابل للمعاملة (Upper surface) .
- أيضاً تتخفّض كمية المترسب في المنطقة الوسطى للنباتات (Middle portion) عن القمة العلوية لها (Top portions) وتتخفّض أكثر بمنطقة قاعدة النبات والتي لا تفضلها الأفة كثيراً لتغلظها وقربها من سطح الأرض حيث تيارات الحمل الصاعدة والأعداء الحيوية (فتحي عفيفي وآخرون) وعليه تأخذ كمية المترسبات الترتيب التنازلي التالي :
(Top portions > middle portions > Bottom portions)
- كذلك تلعب فسيولوجية السطح الحيوي المعامل دورها في الاستحواذ وإستمرارية استحواذها على المتبقيات فبعضها يفرز مواد حمضية على السطح تنوب في الأغشية المائية المتواجدة طبيعياً على سطح الورقة مما يؤدي بدوره لزيادة معدل ذوبان تركيبات مترسبة فيعادل امتصاصها أو تخللها للداخل مرة أخرى

ومن هنا يتبين لنا أهمية نوعية السطح العامل من حيث تفاوت درجة اختراق وتخلل وامتصاص متبقيات المترسبات عليه إلى أنسجته الداخلية (Surface residues) وترتفع تدريجياً كمية متبقيات المتخلف الداخلي (Internal residus) .

١-١-٦- العينات البيولوجية (Biotic samples) :

سواء كانت عينات حيوانية أو بشرية فتشمل الأنسجة الدهنية المستأصلة من نسيج حي حيث يكفي جرام واحد فقط من الدهن المتحصل عليه من تشريح النسيج الحي أو الجثة وقد تشمل هذه العينات الدم حيث يؤخذ حجم ٨ - ١٠ ملل من الدم وقد تشمل البول حيث يجمع ٢٥ ملل على الأقل في وعاء نظيف . . . الخ .

وقد تشمل هذه العينات البيولوجية الأسماك وغيرها من الكائنات الحية الموجودة بالبيئات المائية حيث يكفي بضعة سمكات صغيرة تعطى ١٠٠ حجم بروتين على الأقل أما الأسماك الكبيرة فعلى حسب الغرض من التحليل حيث فقد تندر السموم في الفضلات أو الرأس أو الأحشاء الداخلية •

١-٢- تاريخ المعاملة السابقة :

حيث يجب معرفة تاريخ المعاملة السابقة لمترسبات ومتبقيات المعاملة المراد تحليل متبقياتها سواء أكان التحليل نوعي (Qualitative analysis) أو تحليل كمي (Quantitative analysis) إن وجد وذلك بغرض تجنب وتحاشي حدوث تداخلات في نتائج التحليل وهو ما يعطى بدوره نتائج مشكوك في صحتها ولهذا لا بد وأن يزود القائم بعملية التحليل بالبيانات الكافية لإعطاء فكرة واضحة من مدى التداخل والتلوث السابق الموجود •

وعند الاضطرار لتحليل متبقيات في أو على سطح ما (طبيعي أو حيوي) سبق معاملته أو تلوثه من قبل فإنه يتم أولاً تقدير مستوى المتبقيات الناتجة عن المعاملة السابقة (تقدير كمي) وكذلك نوعية هذه المتبقيات وممثلاتها (Metabolites) وهو ما يعرف بالتقدير النوعي أو الكيفي وذلك كعامل ثابت يؤخذ في الاعتبار عند تقييم مستويات المتبقيات الجديدة •

كذلك يجب معرفة تاريخ ونوعية وكمية أي معاملات أخرى سابقة أو متزامنة أو لاحقة للمعاملة الجديدة سواء أكانت معاملات تغذية (مغذيات وأسمدة خاصة الأسمدة الغير عضوية الثابتة لفترات طويلة) ومنظمات النمو وشبهياتها والسموم خاصة ذات الأثر المتبقي الطويل (Long Residual Effect) كالسموم الهيدروكربونية العضوية الكلورونية وعلى وجه الخصوص عندما تعتمد طريقة تحليل المتبقيات على تقدير أيون الكلوريد خاصة وأن استمرارية احتمال التلوث بها قائم ولا يمكن تجاهله بصفة مطلقة ولفترة طويلة تصل في بعض المركبات لعشرات السنين في مكونات النظام البيئي (Environmental Components) كالهواء والمياه والتربة والكتلة الحية (Biomass)

وقد يكون تقدير المتبقيات لمركب ما وكانت المعاملة المسابقة له بمركب آخر ولكن من نفس عائلة المركب الأول وهو ما يؤدي بدوره لحدوث تتداخل في كمية المتبقيات الحالية وتتداخل أكبر في تحولات المركب سواء أكانت تحولات طبيعية بفعل عوامل البيئة (Transformations) أو تحولات حيوية

• (Biotransformations : Metabolism)

كذلك يجب ملاحظة أنه عند تصميم وإجراء التجارب البحثية عدم تجلوز قطعة التجربة أثناء تصميم التجربة (Experimental design) لقطعة متاخمة سبق معاملتها أو تعرضها للتلوث بنفس المركب موضع التعدي أو بمركب آخر من نفس العائلة أو العائلات التي يتبعها هذا المركب أو بمخاليط تحتوي على مركبات من نفس مجموعته حتى لا يحدث تتداخل بينهما أثناء تقدير المتبقيات وهو ما يتم ملاحظته أيضاً في حيوانات التجريب خاصة ما إذا كانت حيوانات ذات حجم كبير •

١-٣- توحيد طريقة المعاملة بالمركب موضع التقدير :

وقد يصعب تنفيذ ذلك خاصة إذا ما أشترك عدة أفراد في إجراء المعاملة أو عدة معدات في إجراء المعاملة وهو ما يؤدي لعدم تجانس طريقة المعاملة لأقصى درجة ولهذا فالتأكد تصميم التجربة يراعى زيادة عدد مكررات المعاملة الواحدة (Replicates) للحد من الخطأ التجريبي •

١-٤- التجهيزة المستخدمة (Formula) :

يؤدي اختلاف طبيعة التجهيزة المستخدمة في التجريب إلى اختلاف معنوي في نتائج تقييم المتبقيات لهذه التجهيزة •
فكمية الراسب الأولى (Initial deposit) وهي الكمية المساقطة أو الملوثة للسطح المعامل عقب المعاملة مباشرة أي في وقت الصفر (Zero time) تختلف باختلاف نوعية التجهيزة المستخدمة وذلك من حيث نوع المادة الفعالة بها (Active Ingredient : AI) ونوع وكمية المادة الحاملة (Carrier material) وكذلك

المواد الأخرى المضافة بغرض تحسين فاعلية وأداء هذه التجهيزة وهي ما تسمى بالمواد المحسنة (Supplemental materials) ولهذا فغالبا ما تكون متبقيات التجهيزة التي على صورة مساحيق (powders) أقل من مثيلتها والتي بصورة مساحيق قابلة للبلال (Wettable powders) والتي بدورها تكون أقل من مثيلتها التي بصورة مستحلبات (Emulsions) .

أيضا يجب الأخذ في الاعتبار في هذا الصدد أن نوعية تركيبة التجهيزة المستخدمة أثرة ودورة الفعال على مكان تجمعها وتراكمها خاصة تراكمها الحيوي (Bioaccumulation) فغالبا ما تتركز متبقيات التجهيزات القابلة للذوبان في الدهون في الأنسجة الدهنية (Adipose tissues) عن الأنسجة الأخرى .

وفي نفس الوقت تختلف درجة اختراق وتخلل التجهيزة لسطح حيوي معاملا تبعا لنوعية تركيبها أيضا تختلف درجة اختراق وتخلل وتحول وتمثيل تجهيزه ما تبعا لدرجة أس تركيز أيون الهيدروجين : رقم الهيدروجين (pH) .

وبالنسبة للكيماويات الزراعية خاصة مبيدات الآفات والأسمدة والمغذيات الورقية فنجد أن المواد الغير جهازية خاصة المبيدات الغير جهازية (Non systemic) تكثر متبقيات مخلفاتها بالأوراق النباتية العريضة والكبيرة الحجم خاصة الغير ملساء منها في حين توجد متبقيات مخلفات المواد الجهازية منها في أي مكان في السطح المعامل .

كذلك لتأثير المذيب أو المذيب المساعد الموجود في التجهيزة المستخدمة دورة المعنوي على سلوك المتبقيات : فالتجهيزات التي توجد بصورة مستحلب زيتي خاصة مع متبقيات المركبات الثابتة (كاللدنت) تكون بطيئة التخلل ولا يظهر ثلثية على الأسطح المعاملة في حين نجد أن المستحلب الكيروسيني لنفس المركب يكون سريع التخلل ولكنه في نفس الوقت سريع الظهور مرة أخرى على الأسطح (Resurgence) .

كذلك لدرجة ثبات التجهيزة (persistomoc) أثرة على سلوك المركب
الفعال بها من حيث تحوله وتمثيلة وفترة بقاء متبقية .

١-٥- العوامل المحيطة :

تؤثر العوامل المحيطة على موضع ومكان وكمية متبقيات المخلفات
خاصة العوامل الجوية في بيئة المعاملة فتؤثر الأملكن المعرضة للرياح وذلك
من حيث درجة قوتها وإتجاهها وسرعتها على كمية المتبقيات الموجودة
بالسطح المعامل كذلك تؤثر الأماكن المشمسة (ساطعة الشمس) والخابية من
السحب والغيوم المستمرة بدرجة واضحة على مستوى المتبقيات فتسرع من
إنهيارها (Degradation) خاصة المواد سريعة الإنهيار ضوئياً
(Photodegradation) ويكون لهذا أثرة الواضح أيضاً على نوعية المتبقيات
(الممثلة) وبناء على ما تقدم يجب عند أخذ العينة مراعاة درجة تأثرها
من عدمه بالإشعاع الشمسي مع الأخذ في الاعتبار تسجيل فترات الإشعاع /
يوم أثناء التجربة .

١-٦- إختلاف تنوع العينات :

ويتم التغلب على إختلاف تنوع العينات بزيادة عدد مكررات كل عينة
مأخوذة والأفضل زيادة عدد المعاملات وزيادة حجم كل معاملة وهو ما يتم
تحديده من خلال التحليل الإحصائي المرشح استخدامه وذلك من خلال حصر
العوامل الحيوية والطبيعية الداخلة في التأثير والمؤدية لتفاوت وإختلاف
العينات كذلك يفضل إجراء التجربة في أكثر من موسم (فصل) حتى يتم
التغلب على التغيرات المناخية الموسمية .

١-٧- توزيع القطع الغير معاملة : الكونترول (Control) :

حيث يتم توزيع القطع أو الوحدات أو حيوانات التجريب الغير معاملة
خلال تصميم التجربة بما يضمن عزلها تماماً عن مثيلتها المعاملة وتجمع
عيناتها مباشرة قبل المعاملة ويجب أن تكون متماثلة في الصفات والظروف
المحيطة مع مثيلتها المعاملة (نفس الظروف المتعرضة لها ونفس العمر
والوزن والحجم والجنس) أي هناك تماثل تام في جميع الظروف
المحيطة بها عدا العامل المختبر فقط .

٢-إعتبرات تراعى عند أخذ العينات البيئية والبيولوجية للتحليل الدقيق للمتبقيات :

هناك إعتبرات هامة يجب أخذها في الإعتبار والعمل بها عند أخذ العينات للتحليل بهدف تقدير المتبقيات بها سواء أكانت هذه العينات عينات هواء لدراسة تقييم مستوى الملوثات والسموم البيئية المختلفة به أو عينات مياه (مياه أنهار أو بحار أو بحيرات أو محيطات) أو عينات تربة أو العينات البيولوجية بمختلف أنواعها سواء أكانت سوائل (كالدم وسائل المخ والنخاع) أو أتسجة (كالأتسجة الدهنية خاصة) .

ومن الأهمية بمكان في هذا الصدد أخذ النقاط التالية في الإعتبار حين أخذ العينة :

٢-١-حجم العينة (Sample size) :

حيث يأخذ حجم مناسب من العينة عشوائياً ممثلاً للوسط المأخوذة منه وذلك بغرض تلاشي التباين (variance) الموجود أصلاً بها أو الحد منه لأقصى درجة كما تساعد أيضاً عمليات التحليل الإحصائي من خلال تحديد هذا الحد الأمثل للعينة على تعويض هذا التباين وينصح بأن يكون حجم العينة عشرة أمثال الحجم اللازم لعملية التحليل ويتوقف ذلك على حساسية الطريقة المستخدمة في التحليل والجهاز المستخدم في القياس أي أن لكل عينة من العينات فرصة متساوية للإختيار والتطابق مع الوسط المأخوذة منه .

ويجب أخذ العينات عشوائياً لتمثل المجموع المأخوذة منه وبالتالي تكون الاختلافات من عينة لأخرى غير معنوية (insignificant) داخل نفس المعاملة ويلاحظ أن العامل الاقتصادي يتحكم في حجم ومكررات العينة بما يتفق وتكاليف البحث وطبيعته .

ويقوم بأخذ حجم العينة شخص مدرب لذلك لضمان الدقة والعشوائية وعدم التحيز أخذاً في إعتبراره دائماً الهدف الذي من أجله أخذت العينة .

٢-٢-٢-٢ مكورات العينة (Sample replicates) :

حيث تكرر العينة ثلاث مكورات وكل مكرر تؤخذ منه ثلاث عينات فيصبح في النهاية موجود تسعة عينات تقسم كل عينة لعينتين فرعيتين تستخلصا ثم يؤخذ من كلاهما حجمين مناسبين للقياس .
وعموماً يتوقف عدد المكورات على طبيعة طريقة التحليل والناحية الاقتصادية كما يراعى عامل الزمن لتلاشى الاختلافات الناشئة عن معدل سرعة إختراق المتبقيات والتي تزداد بمرور الوقت وطبيعة المبيد والمادة الفعلة به .

كذلك يراعى العامل النفسي (التحيز) فقد يميل أحد الباحثين لجمع العينات (كالأوراق النباتية) الكبيرة بينما آخر يميل لجمع الأوراق الصغيرة مما يؤثر على تفاوت نتائج التجربة .
وعموماً تعدد العينات يتوقف على الأسئلة التي يطرحها المحلل لتجيب عليها نتيجة التحليل .

٢-٣-٢-١ المتبقيات الموجودة عند الجمع (Harvest residues) :

وهي كمية المتخلفات الموجودة عند ميعاد جمع المحصول (الحصاد) .

٢-٣-٢-٢ المتبقيات الموجودة بعد الجمع (Post harvest residues) :

وهي كمية المتخلفات الموجودة بعد جمع المحصول وقبل إستهلاكه .

٢-٣-٢-٣ المتبقيات الموجودة عند الإستهلاك (Terminal residues) :

وهي كمية المتخلفات الموجودة عند إستهلاك المحصول خاصة إذا ما كان المحصول للإستهلاك الأدمي أو الإستهلاك الحيواني .

٢-٣-٢-٤ مخلفات سطحية (External residues) :

وهي كمية المتخلفات الموجودة بالطبقة السطحية والملصقة بالسطح المعامل سواء أكانت الطبقة السطحية الشمعية للكيوتيكل النباتي مثل متبقيات السموم الغير عضوية أو مخالطها غير القابلة للذوبان في الشموع .

٢-٣-٥- مخلفات كيوتيكيولية (Cuticular residues) :
وهي كمية التخلفات بالطبقة الشمعية للكيوتيكل أو بأجزاء النباتية الأخرى

٢-٣-٦- مخلفات تحت كيوتيكيولية (Sub - Cuticular residues) :
وهي كمية المخلفات المتخللة تحت طبقة الكيوتيكل كلب التفاح و إسفنج
الموالح مثل مخلفات الروتينيون والنيكوتين ومخاليط البيريثرين ومركبات
الداي نيترو والذنت وسامس كلوريد الهكسان الحلقي والمسموم الفوسفورية
العضوية (غير متأينة) حيث تتخلل بسرعة متوقفة على طبيعة وتركيب
سمك طبقتي الكيوتيكل وتحت الكيوتيكل وتركيب ووضع الثغور .

٢-٤- العامل النفسي في الاختيار :
حيث يعد الفشل في اختيار العينات العشوائية من أهم الأخطاء التي يقع
فيها الباحث ويرجع ذلك للعامل النفسي الغير شعوري للقائم بالعمل في
اختيار أنواع من الثمار أو الأوراق أو الحجم المعين دون الحجم أو الشكل
الأخر وللمحدد من تأثير هذا العامل يفضل جمع العينات بعدد من الأفراد .

٢-٥- الجودة (Quality control) للبت في ما إذا كان يمكن أن تطول هذه
الفترة أم لا :

فعلى سبيل المثال عند أخذ عينة ماء من مجرى مائي ما لمعرفة مدى
التلوث بأملاح أحماض الكلورفينوكسي والهيدروكربونات العضوية المحتوية
على الفسفور وهنا يتم جمع العينات المختلفة على فترات مختلفة مع نقلها
للمعمل خلال أسبوع وأن يكون المعمل على درجة كفاءة عالية لتحلل على
الأقل عشرة عينات يوميا وهنا يجب أن تحلل العينات لقياس
الهيدروكربونات العضوية المحتوية على فوسفور في اليوم السابع (أي تحلل
خلال سبعة أيام من أخذ العينة) بعدها يتم تحليل العينات لتقدير متبقيات
أملاح الكلوروفينوكسي خلال ١٤ يوم .

٢-٦- تخزين العينات (Sample storage) :
تعرض المتبقيات بالعينة لتغيرات كيميائية وعمليات هدم مستمرة
كتفاعلات الأكسدة والتحلل المائي وتكوين المشابهات خلال الفترة المنقضية

من جمعة العينة وحتى أعدادها للتحليل وهنا تتوقف ظروف التخزين على الصفات الكيميائية والطبيعية للمركب المراد تحليله ، لذا يجب حفظ العينات في أكياس أو زجاجات أو برطمانات محكمة الغلق وبعيدة عن الضوء خاصة إذا ما كانت العينات حساسة للانهيار الضوئي (Photodegradation) ويلاحظ أن المبيدات المحتوية على الفسفور تتحلل بسرعة بالحرارة خاصة في وجود الرطوبة ولذا يلزم تخزينها سريعا في أوعية مغلقة وعلى درجة حرارة منخفضة (ظروف تجميد) لاستكمال باقي خطوات التحليل أما المركبات المحتوية على كلور والمركبات العضوية الهيدروكربونية الكلورفية فيمكن تخزينها على 30°C وبصفة عامة تخزن العينات في ثلاجات على درجة حرارة تتراوح بين $5 - 10^{\circ}\text{C}$ في المدد القصيرة أما إذا طالت مدة التخزين فتكون على درجة حرارة $10 - 30^{\circ}\text{C}$ إلى 30°C جدول رقم (١-١) .

أما السموم عالية التطاير (volatile) فتخزن لمدة قصيرة وعلى درجة $5 - 10^{\circ}\text{C}$. أما المركبات الغير متطايرة (non-volatile) فتخزن ولمدد طويلة على درجة تتراوح بين $10 - 30^{\circ}\text{C}$ دون خوف .

وعموما يجب إجراء اختبارات تأكيديه (Confirmation tests) لتقدير نسبة الفقد أثناء التخزين وبصفة علمية فإن حدود فترة التخزين تتوقف على نوعية العينة وطريقة التحليل الموصى بها تبعا لنوعية المركب ونوعية العينة كذلك إمكانيات المعمل التجهيزية والبشرية .

٢-٧- عوامل متنوعة :

حيث تتأثر طريقة جمع العينات بنوع العينة وطريقة المعاملة فعلى سبيل المثال المعاملة بالطائرات تركز مبيدات المبيد المترسبة على الأسطح العلوية للأوراق أكثر من الأسطح السفلي كذلك نقل نسبتها تدريجيا كلما اتجهنا لأسفل لقاعدة النبات (Botion portions) مما يؤدي بدوره لإعطاء توزيع غير متجانس مما يؤثر في النهاية على نتائج التحليل الغير متجانسة كذلك فطرق أخذ العينات تختلف تبعا لنوعية الجزء المأخوذة منه العينة فطرق أخذ عينات الثمار تختلف عن طرق أخذ عينات الأوراق ولاختلافهما أثره في تقاوت النتيجة . كما يراعى الإهتمام بأخذ العينات المستخدمة في الاستهلاك الأحمي أو الحيواني .

تابع حصول رقم (۱-۱)

[illegible]

تابع جدول رقم (۱-۱) :

[illegible]

تابع جدول رقم (۱-۱) :

[illegible]

تابع جدول رقم (۱-۱) ::

[illegible]

٢-٨-مسك الدفاتر :

وتبدأ بعملية جمع العينات فتوضع أكثر من بطاقة (Label) من الخارج وأخرى في الداخل وتربط بسلك لملزمة للعينة في جميع خطوات تحليلها وذلك لتدخل أيدي كثيرة في العمل .

والمحلل هو المسئول من وقت إستلام العينة وحتى نهاية تحليلها وحصوله على النتائج . وقد تحتوي البطاقة على أرقام كودية للعينات فتظل مرافقة للعينات حتى تحليلها ويوضح عليها تاريخ إستلام العينة ورقمها المعمل ورقمها الكودي وطريقة التحليل والمادة الفعالة والنسبة المئوية للمواد الغريبة وقيمة التقدير حيث يقوم مدير المعمل بقبول إستلام وتسجيل العينات والتأكد من وجود التقرير المرفق بالعينة والمتضمن : مصدرها و مكوناتها و جهة الورد وحجمها والتحليل المطلوب حيث يقوم بعد ذلك بفحص العينة ومدى مطابقتها للتقرير المرفق حيث يعطى لها الرقم الكودي وذلك في دفتر الوارد ، جدول رقم (١-٢) .

جدول رقم (١ - ٢) : جدول يمثل إنموذج لدفتر الوارد

مسلسل	تاريخ الإستلام	جهة الورد	رقم كودي	مكونات العينة	مصدر	التحليل المطلوب	حجم العينة	قائمة المسائل المتعلقة بالتحليل	ملاحظات

ومما سبق يتضمن أن :

١ - جمعت العينات بصورة منتظمة من أماكن توليدها وأرسلت لمعامل التحليل المعروفة .

٢ - يراعى عدم الإسراف في كميات العينات وعندها حيث يجب أن تكفى فقط الغرض المطلوب ويجب أن تكون العينة مصحوبة بتقرير من المشرفين يتضمن (مصدرها - حجمها - نوع التحليل المطلوب) وبعد أخذ الرقم الكودي الخاص بالمعمل (lab - number) والتأكد من أحكام غلقها وعدم حدوث أي ضرر لها (كتغيير لونها أو تميئها) .

٣ - يقوم المعمل بوضع هذا الرقم في دفتر الوارد بالمعمل مع كل البيانات المتاحة السابقة والتي قد يحتاج إليها المحلل مستقبلا والتي تفيد بعد التحليل في كتابة التقرير الذي سيقدم للجهة المعنية .

٤ - بعد الإنتهاء من التحليل وكتابة التقرير (Reporting Analytical Results)
 ((RAR تحفظ باقي العينات المحللة لفترة لاحقة لإحتمال الحاجة إليها للتأكد
 من نتيجة ما أو قد تقرير النتائج فيعد التحليل مرة أخرى ولذا يراعى أيضا
 أن ترفق النتائج في دفتر التقرير بمجول رقم (١ - ٣) :

جدول رقم (٣-١) : إنموذج لدفتر التقرير

مسجل	تاريخ الاستلام	رقم العينة الكودي	رقم العينة بالمعمل	رقم المحل	طريقة التحليل	النتائج	ملاحظات

٣- اعتبارات تراعى عند تجهيز العينات (Sample processing) للتحليل الدقيق
 للمتبقيات :

يراعى عند تجهيز العينات عقب أخذها بالبروتوكولات السابقة عدة نقاط
 هامة إلا وهي :

- ٣ - ١ - تختلف عمليات تجهيز العينة تبعاً لنوعية العينة نفسها :
- ٣-١-١- عينات بيئية : كعينات المياه بأنواعها (مياه عذبة كالأنهار والبحيرات ومياه مالحة كمياه البحار والبحيرات والمحيطات)
- ٣-١-٢- عينات التربة مختلفة وبأعماقها المختلفة موضع الدراسة .
- ٣-١-٣- عينات نباتية مختلفة (كالحاصلات والخضر والفاكهة) سواء أكانت سوق أو أوراق أو ثمار أو بذور
- ٣-١-٤- عينات هواء سواء أكانت خارج أو داخل الأبواب (Out & Indoors)
- ٣-١-٥- عينات بيولوجية : من أجسام حيوانات التجريب أو الجسم البشرى .
- ٣-١-٦- عينات المواد المصنعة كاللحوم ومنتجات الألبان .

٣ - ٢ - تنقسم العينة المأخوذة لأربعة عينات فرعية (Sub-sampling) حيث يتم
 خلط كل عينتين فرعيتين متقابلتين معا ثم تقسم بعد ذلك مرة أخرى بنفس
 الطريقة وتكرر عدة مرات حتى تحصل على عينة متجانسة ومتماثلة ومماثلة

للعينة الأم ثم تؤخذ وزنة معينة منها لأجراء عملية التحليل الدقيق للمنتجبات وغالبا ما يؤخذ لكل عينة ثلاثة مكررات علي الأكل.

٣-٣- تجهز عينات الحبوب والبنور الغذائية مثلا بطحنها أو جرشها ثم تؤخذ وزنة منها للتحليل وبثلاث مكررات علي الأكل.

٣-٤- في حين تجهز عينات الخضروات والفواكه بأخذ الجزء المأكول منها ويقطع (maceration) لقطع صغيرة لتسهيل عملية الاستخلاص خاصة مع الخضر والفواكه ذات الثمار كبيرة الحجم .

٣-٥- أما بالنسبة للعينات السائلة (كالمياه والسوائل المختلفة والمشروبات) فلا تحتاج لتجهيز لتجانسها حيث تؤخذ العينات من المنتج مباشرة وعشوائيا للحصول علي العينة المركبة (Composite sample) ومنها يحصل علي العينات الفرعية الممثلة لها سواء بالحجم أو بالوزن وبالعند المطلوب لكل معاملة وبالمكرر المرغوب لكل عينة.

٣-٦- أما بالنسبة لعينات الأسماك فتجهز بإزالة قشورها وزعانفها والرأس والعظام والذيل ويتم طحنها بعد تجميدها .

٣-٧- بالنسبة لتحليل العبوات الخاصة بالسمن والزبد والجبنه خاصة المطبوخة منها فلا يكون هناك داع لإسالتها مرة أخرى ولكن تقسم العبوة تبعا لشكلها العام حيث تؤخذ أجزاء متفرقة منها كما بالشكل التالي رقم (١-٣) :



شكل رقم (١-٣) : كيفية تقسيم العبوات الخاصة تبعا لشكلها

الباب الثاني

أسس عمليات الاستخلاص
لمتبقّيات السموم
في العينات البيئية والبيولوجية

تتوقف التطبيقات الناجحة لتحليل لمبتيقات المبيدات على توافر طريقة التحليل المناسبة والموثوق في نتائجها وأيضاً على خبرة القائم بالتحليل حيث أن هناك العديد من المراجع التي توضح طرق التحليل المناسبة من خلال تناولها لعمليات الاستخلاص والتنقية وقد يحتاج الأمر في بعض الأحوال إلى إجراء بعض التعديلات أو التطويرات (modifications) لهذه الطرق على أن يؤخذ في الاعتبار نتائج معدل الإسترجاع (Rate of recovery data) المتحصل عليها بعد هذه التطويرات وقبل بداية التحليل للعينات موضع البحث فبعد الإنتهاء من أخذ العينات العشوائية والممثلة للمجموع بدقة كما سبق يتم نقلها للمعمل لإجراء التحليل مباشرة أو بعد تخزينها تبعاً لنوعيتها كما سبق.

ثم تبدأ بعد ذلك أولى خطوات ما قبل التحليل (Preamalysis) مباشرة وهي عملية الاستخلاص (Extraction) لمبتيقات المركب سواء أكان بصورته الأصلية فقط أو لمبتيقات المركب ومثلاته وهذا ما يجب أخذه في الاعتبار عند اختيار طريقة الاستخلاص المناسبة والمذيبات المستخدمة فأي خال في الاختبار هنا يؤدي لنقص كفاءة عملية الاستخلاص وهو ما يتم للتوصل إليه من إجراء تجربة أو دراسة مبدئية على تقييم معدل الاسترجاع (Rate of recovery) لبعض العينات المقواة (Spiked samples) بالمعمل وذلك عن طريق إضافته كمية معلومة من المركب النقي إلى عينة غير معاملة بالمركب محل الدراسة (Check samples) ثم تطبيق خطوات عملية الاستخلاص على العينة ثم عملية أو عمليات التنقية ثم يتم التقدير بعد ذلك وتقارن النتيجة المتحصل عليها من التقدير بكمية المركب المضافة حيث يقدر معدل الاسترجاع كنسبة مئوية كالآتي :

معدل الاسترجاع = كمية المركب المقطرة بعد الاستخلاص / كمية المركب المضافة $\times 100$
وهذا ما يعبر عنه بكفاءة الإستخلاص (Extraction efficiency) حيث تشير إلى الاستخلاص أو النزع الكامل لمبتيقات المركب أو نواتج تمثيله من العينات المختلفة .

ومن الجدير بالذكر أنه ليس من الضروري أن يكون الإسترجاع كاملاً للمبتيقات وذلك لإحتمال الفقد بتأثير بعض العوامل الحيوية أو البيئية المختلفة مع الزمن .

عمليات الاستخلاص (Extraction process) :

تعد عملية أو عمليات الاستخلاص هي عملية استخلاص متوازن (Equilibrium extraction) بفرض نقل متبقيات السموم (سواء بحالتها الأصلية أو تحولاتها وممثلاتها) من العينات البيئية والبيولوجية السابق تجهيزها إلى مذيب أو نظام مذيبات مناسب (Solvent system) من خلال مساندة وسائل ميكانيكية أو طبيعية فعملية الاستخلاص بمثابة عملية نزع وتركيز وتنقية جزئية (Partial clean-up) لفصل متبقيات المركب عن باقي أجزاء الوسط أو السطح العامل .

وعملية الاستخلاص ليست بالضرورة عملية كمية (Quantitative process) ولكن المهم يجب وأن تعطى نفس النتائج عند إعادة إجرائها مرة أخرى (Reproducibility) وألا يزيد الفرق بين نتائج مرة عن $\pm 5\%$ حيث تختلف تبعاً للتركيب الكيميائي للمادة المستخلصة أو الملوث المراد تقدير متبقياتها نوعياً وكمياً أو كلاهما وتركيزه كذلك تبعاً لنوعية تركيب المذيب المستخلص به والعينة موضع الاستخلاص والإمكانات والاستعدادات المتاحة لمعمله بالمعمل والناحية الاقتصادية في التقييم وعامل الأمان في التحليل .

وتتوقف كفاءة عملية الاستخلاص (Extraction efficiency) على :

١ - نوعية التركيب الكيميائي والبنائي لجزيئي المركب السام المراد تقدير متبقياته .

٢ - نوعية المذيب المستخدم أو نظام المذيبات وطبيعة تركيبة وقد تستخدم مذيبات مساعدة (Co-solvent) كالأسيتونتريل والنيتروميثان والأيزو بروبيلول لزيادة كفاءة عملية الاستخلاص لتصبح تقريباً عملية استخلاص كامل ويساهم مع ذلك عملية تجهيز العينة السابقة من حيث تقطيعها أو طحنها أو جرشها ثم ضربها في الخلط مع المذيب المستخدم جيداً .

ويراعى أن تكون نسبة المذيب للمادة المستخلصة هي ٢ : ١ بالحجم حيث تعطى عملية استخلاص مقبولة ما لم تنشأ صعوبات نتيجة عمليات الاستحلاب من المذيب ورطوبة العينة والتي يمكن التغلب عليها بزيادة نسبة المذيب إلى العينة .

٣ - العينة البيئية أو البيولوجية المستخلص منها متبقيات المركب وطبيعة تركيبها : فأغلب جزئيات السموم تتوزع بين الشمع والانسجة الدهنية ويستعرض الجدول رقم (٢-١) نسب إسترجاع بعض المركبات :
جدول رقم (٢ - ١) : نسبة إسترجاع المركبات الهيدروكربونية العضوية الكلورونية والفسفورية والكراماتية والبيفينولات من العينات الدهنية وغير دهنية :

المركب	% للاسترجاع من العينة
أيزودرين - بروموفوس إيثيل - فونوفوس - إيبتوفوس - مالتيفون - زكتران - ملفوتب - كلوريلات - فينكابتون	١٠٠% إسترجاع من العينات الدهنية
ألدرين - فيزين هكساكلوريد (٥، ٦، ٧) - كلورودان ، كلورينزيد ، ٤، ٥ - ددا - ديت ديلدرين - اندوسلفان - إكترين - هيبنتكلور أبوكسيد - ميثوكس كلور - نيتروفن - نوفكس - بنتاكلورو إيتاين - بيرثان - فوتوبيلدرين - بيغينول - PCNB - كلوربيريفوس - ديازينون - EPN - إيثون - براكثيون - (أثيل - ميثيل) فوزاثون - رونل - ستروبان - د إكتراديفون - تراسول - ترايكلورالين .	٨٠% من العينات الدهنية وغير الدهنية :
بترسلفيد - دايكلوروبينول	١٠٠% إسترجاع من العينات الدهنية وجزئياً من العينات الغير دهنية
بيولات - كلورديكون - كلوروبنزيلات - نيكالوران - ديكوفول - ديلان - ميثوكاب - فول كاب - فول بت - بولان - ٤، ٥ - فوريت	٨٠% من العينات الدهنية والغير دهنية
كاربوفينتون - ٤، ٥ - ديكيتال - هكساكلوروبنزين - ميركس - DFP - نيماسيد - ديرين - نفاثينات كلورونية	أسترجاع جزئياً من العينات الدهنية وإسترجاع ١٠٠% من العينات الغير دهنية
أراميتان - بروبازين - ثيونازين (thionazir)	مركبات لا يمكن إسترجاعها من العينات الدهنية
بروباتيل - سيمازين - كاثافور - كومافوس يوميل - آزينفوس - داي كروتوفوس - داي ميثوبت - مونوكروتوفوس - ناليد - فوسمت - فوسفاميدون - ديميتون - ميفينفوس - كلوريفينفوس -	مركبات لا يمكن إسترجاعها من العينات الغير دهنية
أراميت - أترازين - آزينفوس إيثيل - كابتان - كلورونوب - داي كايثون - داي سلفاتون - فيثون - بروبازين - ميثونازين	مركبات تسترجع جزئياً من العينات الغير دهنية

ولذا غالبا ما يستخدم البتروليم إيثر أو الكلوروفورم أو الأيزوكتان أو رابع كلوريد الكربون أو الميثيل إيثر أو البنزين قديما كان يكتفى بالغسل المباشر للينة بالمذيب المناسب أي عملية نزع (Stripping) وبرغم سرعتها ومهولة إجراءاتها كطريقة لتقدير المتبقيات السطحية فقط (Surface residues) إلا أنها غير قادرة على إستخلاص متبقيات المركب المتخللة لأنسجته والمتحركة مع العصارة أو السائل الدوراني كالدسم أو الليمف .

أي أن عملية الاستخلاص هي فصل ونقل متبقيات المركب أو خليط المركبات المراد تقدير متبقياتها في العينة من خلال عملية أو عدة عمليات استخلاص متتابعة بمذيب أو بنظام مذيبات مناسب معتمدا في ذلك على مقرة المذيب في نزع (Elution) أو إزاحة كل أو معظم جزئيات الملوث أو السم أي أنها عملية اختيار المذيب المناسب والذي يذيب أكبر كمية ممكنة من متبقيات المركب من العينة أو على أسوأ الفروض فصل متبقيات المركب ومعه أجزاء بسيطة من مكونات العينة وأنسجتها خاصة الأنسجة الدهنية وهو ما يتوقف بدوره على الصفات الطبيعية والكيميائية للمذيب المستخدم ، جدول رقم (٢-١) ، لذا يراعى ما يلي بالمذيب أو نظام المذيبات المستخدم :

١ - كلما كان المذيب أو نظام المذيبات المستخدم مناسب لعملية استخلاص متبقيات المركب ليس فقط من عينة واحدة بل من مجموعة مختلفة ومتنوعة من العينات كلما كان أحسن .

٢ - يجب إعادة تقطير المذيب المستخدم (Redistillation) قبل إستخدامه للتأكد من نقاوته حيث تجرى عملية التقطير في أوعية وصلاتها من الزجاج أو من التيفلون (Teflon) وليست من الكلوتشوك أو البلاستيك وتزداد أهمية التقطير والمذيبات خاصة المستخدمة في إستخلاص السموم الهيدروكربونية العضوية المكلورة مثل الكلوروفورم وكلوريد الميثيلين ورابع كلوريد الكربون والتي يتكون منها الفوسجين السام مما يعطى نتائج مضللة عند التقييم الحيوي لمستوى السمية (Bioassay) وعمل منحنيات الموت (Mortality curves) علاوة على خطرها على القائم بالعمل .

٣ - يجب تجفيفها من الرطوبة قبل إستخدامها بأمرائها على أعمدة كروماتوجرافية (Chromatographic columns) محشوة (packed) بكبريتات صوديوم لامائية سبق تجفيفها في فرن على درجة ١١٠ م .

٤ - غالباً ما يكون حجم المنيب المستخدم في الإستخلاص ضعيف حجم العينة وهذا يختلف باختلاف نوع العينة فقد تصل لاربعة أو لثمانية أضعاف حجم العينة لإعطاء مستخلص رائق بدرجة كافية .

٥ - عند إستخدام الأثيرات (Ethers) يجب التأكيد من خلوها من البيروكسيدات (peroxides) وذلك بإضافة ١٠ مل من محلول ١٥% يودور بوتاسيوم حديث التحضير ثم ١ مل أثير مع الرج في مخبر بغطاء محكم / دقيقة فإذا تكون لون أصفر دل ذلك على وجود البيروكسيدات وهنا يلزم إزالتها بوضع حجم من الأثير مع حجم ونصف ماء مقطر بقمع فصل وترج جيداً لفصلها وتكرر عدة مرات ثم يؤخذ طبقة الأثير ويضاف إليها ١٠٠ ملل كلوريد صوديوم مشبعة وترج بشدة ثم تترك لتكوين سطح الانفصال ثم تؤخذ طبقة الأثير وتهمل الطبقة المائية السفلية ثم يمرر الأثير بعد تجميعه على عمود كبريتات صوديوم لامائية لنزع آثار الرطوبة منه ثم يضاف للأثير بعد ذلك ٢ ملل كحول أيثانلي لجعله أكثر ثباتاً وهنا يجب ملاحظة أن وجود نسبة ٢% كحول تزيد درجة قطبية الأثير .

٦ - في حالة تكوين مستحلب دائم مع المحتوى المائي المرتبط مع مكونات العينة والذي خلال الخلط بالخلاط (mixer) أو مع العينات المجمدة أو المحفوظة والتي يصعب كسرها بواسطة كبريتات الصوديوم اللامائية للتخلص من الماء الزائد وهنا يتم

٦-١- زيادة نسبة المنيب للمادة المستخلصة حتى ٤ - ٨ سم^٣ / حجم عينة خاصة مع العينات المائية

٦-٢- كسر المستحلب ميكانيكياً بإستخدام منيب مساعد حيث تخلط العينة بحجم مماثل من منيب مساعد ككحول الأيزوبروبانول والذي يعمل كمذيب مساعد لكسر المستحلب يذيب كلا من المحتوى المائي المنفرد والمذيب المناسب المستخدم ثم يضاف المنيب المستخدم .

٦-٣- كسر المستحلب ميكانيكياً عن طريق الطرد المركزي للعينة وتفيد هذه الطريقة مع أحجام العينات المستخلصة الصغيرة .

٦-٤- إستخدام مواد كيميائية من شأنها تغيير قوى الجذب السطحي .

٦-٥- التحكم في فترة وقوة عملية الخلط أو الهرس .

جدول رقم (٢ - ٢) : بعض المذيبات الشائعة الاستخدام في الاستخلاص وثوابتها :

المذيب	المركبات التي يستخدم معها	% ثوابن	درجة تطايره	حركة أبخرته	درجة غليته	اشتماله	حساسية
اسيتون	يستخدم في استخلاص الكثير من المركبات خاصة القطيية منها ويحصد بقوة إلى (Glass ware)	يذوب	متوسط	أعلى	٥٦,٥	مذيب	-
اسيتون-نترايل	يستخدم في استخلاص الكثير من المركبات ويمتزج مع العديد من المذيبات الأخرى بعد قويا الماء ولا يمتزج مع الفينولات والكرومات المشبعة بنيت بعض الأسلاك العضوية وأبخرته سامة لذا يجب عدم إستعمالها كما أنها مهيبة	يمزج ١٦%	صعبة	أعلى	٨١,٦	مذيب	-
بنزين	يستخدم في استخلاص الكثير من المركبات القطيية والفسير قطيية غير قابل للامتزاج مع العديد من المذيبات الأخرى يسهل تطايره حتى في وجود الماء استثنائي أبخرته لمدة طويلة يؤدي لنقص نخاع العظام ، asplenic	٠,١	سهلة	أعلى	٨٠,١	مذيب بشدة	-
هكسان	يستخدم في استخلاص المركبات غير القطيية أو ضعيفة القطيية ولا يمتزج بالماء ولكنه يمتزج مع الكحولات والكولور فورم والأثير	-	سريع	أعلى	-٦٠ ٧٠	مذيب	-
كحولات	تستخدم في استخلاص البيرينات والسكريات والأمينات والبيدودات العفوية- الصمغيات- الألبين	تذوب	صعب	أعلى	٦٤,٧ - ٨٢,٥	مذيب	-
كلور فورم	يستخدم في استخلاص المركبات القطيية وغير القطيية ونواتج تفاعلها . وجود آثار ماء فيه يصعب تبخيره يحتوي على ١% كحول إيزوبروبيل- المذيب ليقيم يحتوي على مركبات مؤكسدة قوية كالكرومات	٠,٤	سهلة	أسفل	٦٢	مذيب	حساس للضوء

تابع جدول رقم (٢-٢) :

داى - ميثيل اثر	يستخدم في استخلاص العديد من المركبات ونواتج تميئها يوجد آثار من البيروكسيدات وجود آثار للماء به تصعب تبخيرة	١,٥	سهلة	لأسفل	٢٤,٥	ملهب بشدة	-
بنزوايم اثر	يستخدم مع العديد من المركبات الغير قطبية		سهلة	لأعلى	٣٠ ٦٠	ملهب	-
اثير فينيكات	يستخدم مع العديد من المركبات خاصة الهيدروكربونية العضوية الفوسفورية	١٠ %	صعبة	لأعلى	٧٧	-	-
كلوريد المونكين	يستخدم في استخلاص العديد من المركبات خاصة في عتلات الهواء ومن الصعب تنقيته كسل يصعب الاحتفاظ به نقياً سلس	٢ %	سريع	لأسفل	٣٩,٨	غير ملهب	-
داى ميثيل سلفوكسيد	يستخدم مع كثير من المركبات يصعب تبخيرة فهو يمتزج بالماء (هيدروكسول)	يتمزج بالماء	صعب	لأعلى	١٨٩	ملهب	يهدر عند ملاسة الهيدرات
نيروميثان	يستخدم في استخلاص العديد من المركبات وخطئة مع القلويات يؤدي لفرقة وسلس بصعب تبخيره لذويته في الماء	٤,١	صعب	لأعلى	١٠١,٢	ملهب	

٧- إستخلاص المبيقيات من المكون البيئي : التربة لم يلقى تقدماً كبيراً
لحدوث العديد من التغيرات الكيميائية المؤثرة على مستوى إحصاصها
خاصة مع المحتوى الرطوبي العالي بالتربة والذي يؤثر على قدرتها
الإحصاصية لذا فاستخدام مذيب قطبي عالي كالأسيتون ١٠% يعطى نتائج
جيدة بدون حدوث تداخلات .

٨- إستخلاص المبيقيات من عينات الأنسجة الحيوانية يتوقف على الصفات
الطبيعية والكيميائية للمركب وعموماً يجب طحنها أولاً :

٨-١- فالمركبات الثانية في الوسط القلوي يتم فصلها من خلال عملية تصبين
مباشرة ثم الإستخلاص بمذيب هيدروكربوني مع كبريتات صوديوم لامتية
٨-٢- المركبات الغير ثابتة في الوسط القلوي يتم إستخلاصها في البداية
بمذيب مناسب ثم تفصل بعد ذلك بالتحلل في وسط حمضي .

٩- غالباً ما يؤدي إستخدام الماء في الإستخلاص خطأ في الحساب الكمي حيث يؤدي التجفيف الناتج من المحتوى المائي للعينة نفسها بالإضاقعة إلى كمية الماء المستخدمة إلي ظهور أخطاء كمية عند حساب تركيز المتبقيات المقدرة ولهذا يستخدم الكلوروفورم مع العينات أثناء طحنها .

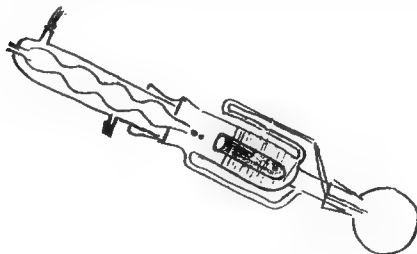
طرق الإستخلاص (Extraction methods) :

١- الإستخلاص بالطريقة الجافة (Dry technique) :

وتستخدم مع العينات المحتوية على مركبات سامة ومتبقياتها غير ثابتة بالوسط المائي (hydrolysable) وهنا يتم تجفيف العينة ثم طحنها وتؤخذ منها وزنه معلومة للإستخلاص بإحدى الطرق التالية :

١-١- باستخدام وحدة سوكلت (Soxhlet) :

وتبنى نظرية عملية الإستخلاص علي الإستخلاص المتعاقب (Exhausting : Successive extract) للعينة حيث يحدث إستخلاص مستمر (Exhausting) في المذيب المناسب للمركب المراد إستخلاصه مع مراعاة عدد الدورات ومعدلها بالنسبة للزمن فإذا كانت ذات معدل سريع فهذا يعني إستخلاص غير تام وإذا كانت ذات معدل بطيء فهذا يعني إرتفاع درجة حرارة المكثف مما يؤدي لخروج بعض أبخرة المذيب المتطاير ومعها متبقيات السم دون تكثيف مما يؤدي لفقد في تركيز السم ، شكل رقم (١-٢).



شكل رقم (١-٢) : وحدة سوكلت

٢-١- النقع (Soaking) :

حيث توضع وزنه معلومة من العينة مع ضعف حجمها مذيبياً مناسب وتترك فترة زمنية تتفاوت لما يترأى للمحال ونوع المركب المستخلص والعينة المستخلص منها وغالباً ما تكون ١٢-٢٤ ساعة • على أن يتم رجها من وقت لآخر حتى يحدث تلامس تام بين المذيب وجزيئات العينة ويحدث التوازن (Equilibrate) ثم ترشح ويؤخذ للراشح كله أو جزء منه لإستكمال باقي العمليات وهنا يجب تعديل التركيز في هذا الحجم نسبة إلى الحجم الكلي المترشح من العينة معلومة الوزن • وقد يستخدم النقع مع الهز (shaking) أو الطردى المركزي بفرض زيادة كفاءة الاستخلاص •

ويلاحظ أنه مع زيادة الوقت المستغرق في عملية النقع ربما يعرض العينة للضوء لذا يجب وضعها في زجاجات بنية محكمة الثقل حيث قد يكون المركب السام المستخلص غير ثابت ضوئياً (Photodecomposition)

٢- الإستخلاص بالطريقة المبتلة (Wet technique) :

وتستخدم مع العينات البيئية أو البيولوجية المحتوية على مركبات سامة ثابتة (Stable) ضد التحلل المائي (Hydrolysis) أو ضد الحرارة ومنها :

٢-١- الخلط (Blending) :

حيث تقطع العينة (maceration) لقطع صغيرة ثم تؤخذ وزنه مناسبة بكأس الخلط عالي السرعة (High speed blender) مع ضعف وزنها مذيب ويجرى الخلط لمدة كما يترأى للمحال وطبيعة العينة والمركب • ثم يرشح محتوى الكأس خلال عمود كروماتوجرافي أو قمع بخنر مع ملاحظة نقل محتويات كأس الخلط كميًا للعمود (القمع) ثم يمرر المرشح على كبريتات صوديوم لامائية لتجفيفه •

٢-٢- النقع (Soaking) :

كما سبق

٢-٣- التقطير (Distillation) :

وفيها يتم فصل المركب السام عن باقي محتويات العينة وذلك تبعاً لاختلاف الضغط البخاري للمركب فعند درجة حرارة وضغط معين نجد أن التركيزات عند الإتران يكون في صورة سائلة أو بخارية وعليه يكون الإتران (K) فعند تواجد الصورتين معاً (السائلة والغازية) فإن :

$$\begin{aligned} \text{قيمة } K < 1 & \quad \text{وذلك عندما يكون المركب أقل تطاير} \\ \text{وقيمة } K > 1 & \quad \text{وذلك عندما يكون المركب أكثر تطايراً.} \end{aligned}$$

٢-٤- التوزيع التجزيئي (Partition Distribution) :

وهذا يتوزع السم بين مذيبين غير قابلين للإمتزاج (Immiscible) ويحكم عملية الفصل معامل الانتشار (Distributin Coefficient : K) حيث:

$$K = \text{تركز السم في المذيب الأول } (C_1) \div \text{تركيزه بالمذيب الثاني } (C_2)$$

ومعامل الانتشار ذو قيمة ثابتة ومساوية لدرجة ذوبان المركب بالمذيبين وغالباً ما يكون إحداها هو الماء (حيث يستحوذ على كل جزئيات السم القطبية) والآخر مذيب عضوي تتواجد فيه بتركيز عالي المركبات الغير قطبية .

ملحوظات :

□ قد تجرى عمليات هز أو طرد مركزي للعينة في المستخلص لزيادة كفاءة الإمتصاص . .

□ في حالة إستخلاص العينات ذات التركيب المائي (طماطم) يضاف إليها حجم معادل من مذيب مرافق (Co-solvent) قابل للإمتزاج مع الماء مثل الأسيتون أو الأيتنول أو الأيزوبروبانول حيث يتم النقع ويحدث الإتران ثم يضاف بعد ذلك المذيب المناسب بضعف حجم العينة لمنع تكوين مستحلب (Emulsion) قد يصعب كسره بين المحتوى المائي للعينة والمذيب المستخدم والغير ممتزج معه كالبنزين أو رابع كلوريد الكربون وفي حالة تكون المستحلب يمكن كسره بواسطة :

- إضافة كبريتات الصوديوم اللامائية قبل الخلط أو التفتيت أو النقع لنزع الماء المسبب لتكوين المستحلب .
- ترك المستحلب ٢ يوم/ ١٠م بأناء محكم فتتغير الصفات الطبيعية للمستحلب مما يؤدي لكسرة
- إضافة المذيب في ضعف حجم العينة يقلل من احتمال تكوينه وإذا تكون بكسر بزيادة نسبة المذيب عن الضعف أو إضافة مذيب آخر
- باستخدام الطرد المركزي أو التقليل بهدوء
- إضافة مذيب مساعد خاصة مع الخضروات الطازجة أو المجمدة المحتوية على نسبة كبيرة من الماء ممتزج معها مثل الأيزوبروبانول والذي يحقق درجة نوباته .

وعادة ما يقسم الاستخلاص تبعاً لمعامل التوزيع إلى :

٢-٤-١- الاستخلاص البسيط (Simple extract):

وذلك عندما يكون معامل التوزيع كبير جداً (> 10) فيمكن إستخلاص المركب باستخدام دفعة واحدة من المذيب المناسب والذي لا يمتزج مع المذيب الذي يحمل المركب في العينة من خلال قمع فصل .

٢-٤-٢- الاستخلاص المتعدد (Multiple extract):

وذلك عندما يكون معامل التوزيع صغير (< 10) فإنه يفضل إستخلاص المركب على عدة دفعات باستخدام نفس الحجم من المذيب وذلك حتى يتسنى الحصول على أكبر كفاءة ممكنة ، أى أنه:

- إذا كانت قيمة الثابت $K < 1$ في المذيب الأول ، > 1 في المذيب التالى فإن الاستخلاص على مرة واحدة يكون كافى لحدوث فصل تام بينهما .
- أما إذا كانت المادتين لهما معامل توزيع متقارب فلأن الاستخلاص على دفعة واحدة يعطى فصل جزئى للمركب وهنا يفضل الإستخلاص على عدة دفعات باستخدام نفس الحجم من المذيب .

والمثال التالى يوضح الدور الذى يلعبه معامل التوزيع فى الحصول على كفاءة إستخلاص عالية عن طريق الإستخلاص على دفعة واحدة أو على دفعتين باستخدام نفس الحجم من مذيب الإستخلاص .

ف عند إستخلاص ٤ جم من المركب (ف) والموجود في عينة مائوية حجمها ٥٠٠ مل يلزم حجم قدره ٥٠٠ مل داي إيثيل إيثر و كان معامل التوزيع لهما علي درجة حرارة ٢٣ م هو ٣ :

▪ ف عند الإستخلاص علي دفعة واحدة :

$K =$ تركيز المركب في المذيب الأول / تركيز المركب في المذيب الثاني $= C_1 / C_2$

$$X / (X - 4) = (X) \cdot 0,5 / 0,5 \cdot (X - 4) = 3$$

إذن الكمية المسترجعة بالدائي إيثيل إيثر $= 4 - 1 = 3$ جم

إذن كفاءة الإسترجاع $= 4 / 3 = 100 \cdot 75 \%$

▪ وعند الإستخلاص علي دفعتين :

$K =$ تركيز المركب في المذيب الأول / تركيز المركب في المذيب الثاني $= C_1 / C_2$

$$X = 0,64 \text{ جم} \quad (X - 4) = 0,5 \cdot (X - 4) = 0,5 \cdot 3 = 1,5$$

إذن الكمية المسترجعة بالدائي إيثيل إيثر بالدفعه الأولى $= 4 - 1,6 = 2,4$ جم

$$3 = (X - 1,6) / 0,5 \cdot (X - 1,6) / 0,5 \cdot (X - 1,6) = 0,25 / (X) \cdot 3 \cdot 0,2 = 0,64$$

$$(X) = 0,64$$

إذن الكمية المسترجعة بالدائي إيثيل إيثر بالدفعه الثانية :

نسبة الإستخلاص الثاني $= 4 - 1,6 = 0,64 = 0,96$

إذن نسبة الإستخلاص الكلي $= 2,4 + 0,96 = 3,36$ جم

إذن كفاءة الإستخلاص $= 4 / 3,36 = 100 \cdot 84 \%$

أي أن الإستخلاص علي دفعتين أكفاً من الإستخلاص علي دفعة واحدة.

وقد تنقسم عملية الإستخلاص الى :

▪ إستخلاص كلي (Total residues extraction) :

وفيها يتم إستخلاص المتبقيات السامة من سطح العينة والمسماء بالمتبقيات السطحية (Surface residues) وكذلك المتبقيات السامة الموجودة داخل الأنسجة (Intesnal residues) وهنا يستخدم الخلاط (Blender) وأجهزة الهرس اليدوية والميكانيكية (الحبوب والبنور) .

• إستخلاص سطحي (Surface residues extraction) :

حيث يتم إستخلاص المتبقيات السامة على السطح الخارجى فقط سواء بالغسيل (Washing) بتيار هادئ من المذيب أو باستخدام أجهزة الهز (Shacker) لفترة محدودة أو النقع لفترة قصيرة حتى لا نتاح الفرصة ليتخلل المذيب بالداخل حصلا معه بعض المتبقيات الخارجية للدخل أو الداخلة للخارج نتيجة حدوث الإتران

• إستخلاص داخلى (Internal residues extraction) :

حيث يتم إستخلاص المتبقيات الداخلية بعد إتمام إستخلاص المتبقيات السطحية وإستبعادها وبعد ذلك تجزئ العينة وتستخلص بالخلط أو بالنقع أو بالنقع والهز

وعمليات الإستخلاص السابقة لا ينتج عنها إستخلاص كامل (Whole extraction) للسم من العينة ولكن ما يحدث هو حالة إتران (Equilibrium) بين جزئيات المركب والمذيب ومادة العينة لذا يلزم المزيد من التقطيت والهرس أو الرج أو النقع مع زيادة الوقت المستغرق لذلك فكلما زاد التقطيت أو النقع كلما زادت نسبة المركب المستخلص حيث تؤخذ عينات على فترات وتحلل وعند ثبات نتائج عينتين متتاليتين نكون وصلنا لحالة الإتران ويكون :
وقت الاستخلاص = وقت العينة الاولى + وقت العينة الثانية / ٢

حيث أن زيادة الوقت بعد ذلك لا تؤدي لزيادة مضطربة فى كمية السم المسترجع (Recovered amount) فعليا ما يتم إستخلاص ٨٠-٩٠% فى الدقائق الاولى حتى عشرة دقائق ثم تظل ثابتة أو تزيد بدرجة غير ملحوظة فى الساعات التالية ١٠-٢٠% وقد يستغنى عن هذه النسبة لتوفير الوقت ولكن لا يجب وأن يقل معدل الإسترجاع عن ٨٥% ومن هنا يمكن تقدير فاعلية الطريقة المستخدمة فى الإستخلاص عن طريق تقدير معدل الإسترجاع كما سبق الإشارة إليه .

فصل مخلوط من مركبين باستخدام مذيبين مختلفين :

لإذابة مخلوط يحتوى على مركبين كيميائيين مستخلصين (2- extractable solutes) فيجب وأن تختلف نسبة معدل توبائهما فى النظام المذيبى المزدوج المستخدم وهنا يعتمد الاستخلاص والفصل على الإختلاف فى قيمة (K) لكلا

المنبيين أى يعتمد على معدل K_1 ، K_2 والتي تمثل بعامل الفصل أو قيمة معامل التجزيئ (P) حيث $K_2 \neq K_1$ هما معاملتا تجزئتي المنبيين أى أن :

$$P = K_2 / K_1$$

تقدير قيمة معامل التجزيء (P-value) :

تعرف قيمة معامل التجزيئ بأنها الكمية الجزئية فى الوسط غير القطبى فى نظام الفصل المزدوج لمنبيين غير مسترجين (الأسيتونتريل / الهكسان) بحجم متساوى وتفيد هذه القيمة فى تطوير الإستخلاص والتنقية بالتجزيئ. علاوة على تأكيد النتائج المتحصل عليها من منحنيات الكروماتوجرافى الغازى وكذا الكروماتوجرافى السائل على الأداء وتقدر قيمة معامل التجزيء (Pvalue) من خلال وضع عينة ذات تركيز معين فى إنبوبة ١٠ مل ثم يضاف إليها ١٠ مل من مذيب غير قطبى ويقدر التركيز بواسطة جهاز الكروماتوجرافى الغازى ثم يضاف إلى الأنبوبة بعد ذلك حجم متساوى من المذيب القطبى (١٠ مل) وترج الأنبوبة رجاً دورانياً على جهاز الرج الدوامى لمدة دقيقة واحدة ثم تحلل الطبقة المحتوية على المذيب غير القطبى كما سبق وتكون قيمة معامل التجزيء (P-value) هى النسبة بين التحليل الثانى والتحليل الأول :

معامل التجزيء (P-value) = التركيز المتحصل عليه بعد التحليل الثانى فى الوسط غير القطبى / التركيز المتحصل عليه بعد التحليل الأول فى الوسط غير القطبى

ونجد أن هذه القيمة تتأثر كثيراً بنظام الفصل المذيبى المزدوج المستخدم وكذا بدرجة الحرارة والتركيز (حيث تقاس القيم بكميات أقل من جزء فى المليون PPM) ومدة الرج وطريقة التقدير .

هذا ويستخدم عدد من نظم الفصل المذيبى المزدوج فى تقدير قيمة معامل التجزيئ. وتوضح الجدول التالى رقم (٢-٣) لقيم معامل التجزيئ (P-Values) لبعض المركبات بإستخدام أزواج مذيبات مختلفة :

جدول رقم (٢-٣) : قيم معامل التجزيئي لبعض المبيدات والمركبات الشبيهة والمقدرة للتوزيعات الفردية بين أوساط غير قابلة للإمتزاج على درجة حرارة ٢٥.٥ + ٠.٥ م° :

المركبات	نظام المبيدات						
	R _f (relative R _f of Aldrin)	مكسكن أسيتون/ريول	%٨٥ ٢-أوكس-٢-تواي ميثول بنتان DMF:	%٨٥ ٢-أوكس-٢-تواي ميثول بنتان DMF	%٦٠ مكسكن DMSO/	%٦٠ مكسكن إيثانول	%٨٠ ٢-أوكس-٢-تواي ميثول بنتان أسيتون
Naled	0.005	0.12	(a)	(a)	0.005	0.23	0.39
Ethylene dibromide	0.005	0.29	(a)	(a)	0.48	0.58	0.76
Fumazone	0.018	0.23	0.12	0.32	0.36	0.54	0.76
Permethrin	0.066	0.76	0.58	0.89	0.98	0.79	0.87
Dichlorobenzil	0.075	0.11	0.000	0.15	0.79	0.26	0.60
Zinophos	0.25	0.058	0.036	0.23	0.15	0.16	0.40
Barban	0.27	0.019	0.003	0.007	0.003	0.13	0.37
Chloro-IPC	0.31	0.19	0.14	0.17	0.16	0.26	0.72
CDEC	0.33	0.22	0.13	0.32	0.35	0.46	0.86
Phorate	0.34	0.26	0.11	0.44	0.61	0.56	0.83
Shell SD 8447	0.35	0.18	0.077	0.24	0.18	0.42	0.85
trifluralin	0.37	0.23	0.21	0.81	0.84	0.72	0.93
Isopropyl nea	0.38	0.023	0.007	0.010	0.008	0.077	0.34
lindane	0.41	0.12	0.052	0.14	0.093	0.41	0.78
PCNB	0.43	0.41	0.23	0.67	0.79	0.82	0.95
Bayer 30911	0.44	0.23	0.071	0.24	0.33	0.49	0.79
Dioxathion(prim.p)	0.49	0.068	0.038	0.12	0.21	0.39	0.95
Stauffer N-2790	0.50	0.21	0.081	0.33	0.44	0.48	0.79
Diazinon	0.51	0.28	0.18	0.52	0.75	0.39	0.75
Dichloro	0.52	0.073	0.027	0.068	0.068	0.34	0.57
DA-Syston	0.54	0.16	0.009	0.36	0.47	0.54	0.82
cationsulfan ether	0.61	0.29	0.14	0.42	0.43	0.45	0.85
Bayer 38156	0.70	0.22	0.12	0.39	0.51	0.48	0.76
Hercules 426	0.70	0.50	0.20	0.72	0.79	0.74	0.98
Heptachlor	0.77	0.35	0.21	0.73	0.77	0.71	0.96
methyl parathion	0.77	0.022	0.012	0.015	0.015	0.11	0.40
Dioxathion (sec-F)	0.84	0.11	0.055	0.25	0.44	0.35	0.81
lennate	0.87	0.013	0.005	0.014	0.078	0.043	0.080
Bayer 41831	0.91	0.036	0.016	0.046	0.074	0.24	0.55
Malathion	0.96	0.042	0.015	0.037	0.077	0.14	0.46
Zytron	0.97	0.12	0.058	0.14	0.12	0.35	0.79
fenson	0.98	0.048	0.013	0.032	0.035	0.20	0.61
aldrin	1.00	0.73	0.38	0.86	0.89	0.76	0.98
1-hydroxychloride	1.01	0.068	0.026	0.062	0.033	0.15	0.56
Bayer 25141	1.03	0.82	0.32	0.78	0.81	0.77	0.90
Parathion	1.04	0.044	0.029	0.082	0.094	0.30	0.76

تابع جدول رقم (۲-۳) :

Dinitie	1.04	0.25	0.077	0.27	0.37	0.47	0.51
Kelthane	1.05	0.15	0.043	0.18	0.029	0.32	0.81
Dicaphon	1.06	0.031	0.019	0.044	0.051	0.25	0.61
Chlorthion	1.08	-0.026	0.013	-0.039	-0.032	0.16	-0.56
Chlorobenzilate sec.	1.08	0.22	0.062	0.24	0.40	0.38	0.93
dicryl	01.09	0.040	0.029	0.041	0.012	0.066	0.31
Telodrin	1.11	0.48	0.17	0.63	0.65	0.73	0.94
Bayer 37289	1.14	0.54	0.18	0.75	0.78	0.72	0.88
Isodrin	1.18	-0.60	-0.28	-0.78	-0.86	-0.76	-0.97
Dyrene	1.26	0.041	(a)	(a)	0.014	0.17	0.61
Heptachlor epoxide	1.29	0.29	0.10	0.39	0.35	0.57	0.89
Morestan	1.41	0.34	0.14	0.43	0.53	0.54	0.65
Folpet	1.43	0.066	0.015	0.036	0.025	0.23	0.51
Ruelene	1.43	-0.031	-0.012	-0.013	-0.012	-0.11	-0.21
γ-chlordane	1.48	0.40	0.14	0.48	0.45	0.56	0.95
Genite 923	1.53	0.08	0.052	0.076	0.093	0.30	0.67
Sulphonene	1.54	0.023	0.012	0.009	0.013	0.087	0.32
Chlorbenzide	1.62	0.24	0.039	0.21	0.29	0.52	0.86
Endosulfan(I)	1.65	-0.39	-0.16	-0.52	-0.55	-0.64	-0.93
Oxex	1.72	0.068	0.024	0.061	0.053	0.28	0.69
Shell SD-8447	1.78	0.051	0.038	0.051	0.044	0.093	0.47
Dieldrin	1.98	0.33	0.12	0.46	0.45	0.54	0.88
p,p'-DDE	2.05	0.56	0.16	0.65	0.73	0.76	0.96
endrin	2.24	-0.35	-0.15	-0.51	-0.52	-0.59	-0.92
endosulfan (II)	1.27	-0.13	-0.060	-0.14	-0.093	-0.34	-0.82
Aramite	2.43	0.13	0.075	0.23	0.30	0.43	0.85
Methyl Trithion	2.47	0.075	0.019	0.075	0.081	0.42	0.82
Perthane	2.60	0.26	0.077	0.44	0.46	0.70	0.93
Endrin aldehyde	2.65	0.082	-0.041	-0.083	0.053	-0.15	-0.79
TDE	2.72	-0.17	-0.038	-0.15	-0.081	-0.46	-0.89
o,o'-DDT	2.74	0.45	0.10	0.42	0.53	0.62	0.91
chlorobenzilate prim p	2.77	0.14	0.032	0.12	0.14	0.28	0.76
o,p'-DDT	2.84	0.47	0.11	0.51	0.66	0.68	0.96
Kepone	2.91	(e)	(e)	(e)	(e)	-0.16	-0.43
Neotran (prim. Peak)	3.07	-0.47	0.11	-0.39	0.73	-0.77	-0.93
ethion	3.08	0.079	0.045	0.20	0.36	0.41	0.83
Proilan	3.15	0.050	0.017	0.048	0.029	0.25	0.75
endosulfan sulfate	3.17	0.035	0.015	0.23	0.010	0.16	0.68
Rhodin r.p. 11783	3.19	-0.019	-0.006	-0.012	0.01	0.16	0.38
carbofencution	3.31	-0.21	-0.037	-0.27	-0.35	-0.36	-0.90
p,p'-DDT	3.63	0.38	0.084	0.36	0.40	0.64	0.93
Bulan	3.95	0.10	0.024	0.10	0.072	0.36	0.86
endrin - Jasio	4.08	0.10	0.052	0.077	0.062	0.21	0.76
Geigy G-28029	5.00	0.29	0.065	0.43	0.43	0.64	0.91
EPN	5.00	0.38	0.011	0.033	0.046	0.24	0.71
Dinocap (prim. peak)	5.62	0.092	0.049	0.27	0.54	0.50	0.98
Methoxychlor	5.99	0.069	0.023	0.092	0.12	0.44	0.74
Mirex	6.04	0.91	0.33	0.98	0.93	0.88	0.99
Tetradifon	6.44	0.10	0.041	0.13	0.13	0.40	0.78
Guthion	6.45	0.008	0.002	0.003	0.03	0.14	0.18
dinocap (secon. Peak)	7.09	.002	0.041	0.22	0.05	0.48	0.94

- a : Solvent interferes with GLC zones under this condition.
b: Reduced initial response (reaction with system?). Dyrene response continues to diminish on standing.
c :Converted to substance $R_t = 0.70$.
d :R_i changes after equilibration (reaction with system?).
e :p-Values differ at different concentrations of analysis.
b :Actually two zones emerging as one.

ومما سبق نجد أن طرق الإستخلاص بالمذيبات لأم مركب يختلف تبعاً لطبيعة المتبقيات وكذا طبيعة المادة المستخلصة حيث تتوقف على نسبة محتوى العينة من الدهون وعلى نسبة محتواها المائي وكذا نسبة السكريات بها ولهذا نجد أنها تختلف من عينة لأخرى كذلك تختلف كيفية استخدامها والمذيبات المستخدمة فيها ولهذا يجب قبل البدء في أى عملية إستخلاص لأى عينة سواء كانت عينة زراعية أو مائية أو أسماك أو أنسجة حيوانية ومنتجاتها أو أغذية بمختلف أصنافها الرجوع إلى الجدول والذي يصنف فيه العينات السابقة الإشارة لها ومحتواها الدهنى والرطوبى والسكريات .

وما هو جديد بالذكر قبل إستعراض الطرق المناسبة لإستخلاص متبقيات المبيدات من المكونات البيئية المختلفة لا بد وأن تحقق هذه الطريقة قدراً كبيراً من هذه الإعتبارات :

- الكفاءة العالية في إستخلاص المتبقيات دون المواد الدخيلة والتي قد تؤثر فى نتائج التحليل سواء اللونى أو بأجهزة الكروماتوجرافى الغازي (GC) أو الكروماتوجرافى السائل العالى الكفاءة (HPLC).
- ألا تحدث تغير فى طبيعة التركيب الكيمائى للمتبقيات .
- أن تكون قادرة على إعطاء نفس النتائج عند تكرارها أكثر من مرة تحت ظروف نفس المعمل (Reproducibility)
- إستخدام مذيبات رخيصة الثمن ولا تشكل خطورة على القائمين بعملية التحليل .
- أن تكون عملية الإستخلاص سريعة ودقيقة حيث أن عامل الوقت يلعب دور هام فى معامل التحليل الروتينى لمتبقيات المبيدات .
- إستخدام أدوات وأجهزة غير معقدة وسهلة التنظيف .

وفيما يلي الطرق المناسبة لاستخلاص متبقيات المبيدات من المكونات البيئية المختلفة :

١- العينات المائية (Water samples) :

يتم استخلاص متبقيات المبيدات الفوسفورية العضوية الغير قطبية والكلورونية العضوية غير القطبية من العينات المائية باستخدام ١٥% ميثيلين كلوريد في الهكسان وباستخدام ميثيلين كلوريد فقط في حالة المبيدات الفوسفورية العضوية القطبية (ن-أريل ، أ-أريل) وكذا مركبات الكريلمات والتواي أزين واليوربا حيث يجفف المستخلص من الرطوبة وذلك بإمراره على عمود كبريتات صوديوم لامائية ثم يركز لحجم نهائي قدره ٥ ملل لإستكمال باقى عمليات التحليل (التنقية (Clean-up) والتقدير (Detemination)) .

٢- عينات التربة والتربة الرسوبية (Soil and Sediment samples) :

حيث يراعى التخلص من الرطوبة التي قد تتواجد في العينة وذلك في حالة :

٢-١- التربة الجافة : تفرد في أطباق زجاجية أو على شرائح ألومنيوم لمدة ليلة

٢-٢- التربة الرسوبية: تفرد في أطباق زجاجية أو على شرائح ألومنيوم لمدة ثلاث أيام حتى تتوازن الرطوبة الموجودة بها مع الرطوبة الجوية .

وقد يتطلب الأمر إضافة كبريتات صوديوم لا مائية وتخلط جيداً حتى تصبح جافة تماماً .

حيث تستخلص المبيدات الكلورونية والفوسفورية العضوية منها باستخدام نظام مذيبى مكون من الهكسان والأسيتون (١:١) باستخدام وحدة سوكسلت أو بالرج في زجاجات ذات غطاء محكم لمدة ١٢ ساعة على ١٨٠ لفة / دقيقة في جهاز الرج الكهربائى (Shaker) حيث يؤخذ المستخلص بعد ذلك ويجزئ مع الماء في قمع فصل وتؤخذ طبقة الهكسان العلوية لإستكمال باقى مراحل التحليل .

٣-عينات الهواء (Air samples) :

يتم إستخلاص المبيدات الكلورينية والفوسفورية العضوية من عينات الهواء عن طريق إمتصاصها في الإيثيلين جليكول لمدة ١٢ ساعة والموجود في وعاء وحدة Graessbeug-smith impinger تحت نظام سحب لعينة الهواء أو عن طريق وضع الوعاء مفتوح لمدة أسبوع في المكان المراد التقدير فيه بعدها ينقل الإيثيلين جليكول إلى قمع فصل بإستخدام الماء ويتم التجزئة بالهكسان حيث تؤخذ بعد ذلك طبقة الهكسان (العلوية) لإستكمال بقى مراحل التقدير

٤-الأغذية غير الدهنية: أقل من ٢% دهن (Nonfatty foods) :

٤-١-الأغذية غير الدهنية أقل من ٢% دهن عالية الرطوبة (أكثر من ٧٥%) وذات مستوى سكريات أقل من ٥% :

يتم إستخلاص المبيدات السابقة الذكر من المنتجات عالية الرطوبة وذات مستوى سكريات أقل من ٥% من الأغذية غير الدهنية أقل من ٢% دهن عن طريق خلط عينة ١٠٠ جم مع الأسيتونتريل ٢٠٠ ملل لمدة ٢-٥ دقيقة ثم يتم الترشيح خلال قمع بوخزر ويستقبل الراشح ويقاس حجمة بدقة (F) ثم ينقل لقمع فصل ويستخلص عدة مرات بالبتروليم إيثر ١٠٠ ملل بعد إضافة حجم معين من الماء ٦ ملل ويقاس حجم المنبيب المستخلص (P) حيث من الممكن حساب وزن العينة الموضوعة في عمود الفلوروسيل بالجرام بإستخدام المعادلة التالية :

وزن العينة بالجرام الموضوعة في عمود الفلوروسيل =

وزن العينة X حجم الراشح بدقة (F) / الحجم الكلي للماء بالعينة بالإضافة لحجم الأسيتونتريل المضاف (T) X حجم المنبيب المستخلص (P) / ١٠٠

$$g = S \cdot (F/T) \cdot (P/100)$$

حيث تعبر : (S) عن وزن العينة

(F) حجم الأسيتونتريل الراشح

(T) الحجم الكلي للماء للماء في العينة+حجم الأسيتونتريل

(P) حجم البتروليم إيثر المسترجع

فعلى سبيل المثال عند تحليل عينة وزنها ١٠٠ جم بإستعمال ٢٠٠ ملل أسيتونتريل وكان الحجم الكلى للماء والأسيتونتريل (T) ٢٨٠ مل (٢٠٠ ملل أسيتونتريل + ٨٠ مل ماء فى العينة وحجم المسترجع (F) هو ١٩٥ ملل وحجم المسترجع من ١٠٠ مل بتروليم إيثر من ٨٥ ملل (P) وعليه فإن وزن العينة بالجرام التى وضعت على عمود الفلورسيل $= ١٠٠ \cdot ٢٨٠ / ١٠٠ \cdot ١٩٥ = ١٠٠ / ٨٥ \cdot ٥٩,٢ =$ جرام

٤-٢- أغذية غير دهنية أقل من ٢% دهن عالية الرطوبة (أكثر من ٧٥%) وذات مستوى سكريات من ٥-١٥% :

يتم الإستخلاص للمركبات السابقة الذكر بخلط ١٠٠ جم عينة مع ٥٠ ملل ماء و ٢٠٠ ملل أسيتونتريل لمدة ٥ دقائق ثم إتباع نفس الخطوات السابقة وهنا تكون قيمة (T) = حجم الماء فى العينة مع مراعاة عدم إستخدام أكثر من ٢٥٠ ملل مسترجع أسيتونتريل (٢٤٥ ملل) .

٤-٣- أغذية غير دهنية أقل من ٢% دهن عالية الرطوبة (أكثر من ٧٥%) وذات مستوى سكريات من ١٥-٣٠% :

يتم الإستخلاص للمركبات السابقة الذكر بإستخدام مخلوط الأسيتونتريل (٢٠٠ ملل) والماء الساخن (٥٠ ملل/٧٥ م) حيث يخلط مع ١٠٠ جم عينة لمدة ٥ دقائق وإتباع نفس الخطوات السابقة بعد التبريد وهنا تكون قيمة (T) = حجم الماء فى العينة + ٢٤٥ ملل.

٤-٤- أغذية غير دهنية أقل من ٢% دهن متوسطة الرطوبة (أقل من ٧٥%) والجافة وذات مستوى سكريات أقل من ٥% :

يتم إستخلاص المركبات السابقة الذكر عن طريق خلط العينة (٢٠-٢٥ جم) مع ٣٥٠ ملل أسيتونتريل فى الماء ٣٥% لمدة خمسة دقائق وإتباع نفس الخطوات السابقة . وفى هذه الحالة تكون قيمة (T) = حجم الماء فى العينة + ٣٥٠ ملل أسيتونتريل مع مراعاة عدم إستخدام أكثر من ٢٥٠ ملل من مسترجع الأسيتونتريل . فعلى سبيل المثال وعند إستخلاص ٢٥ جم عينة تحتوى على نسبة ١٠,٣ % رطوبة فإن الحجم الكلى $T = ٣٥٠ + (٢٥ \times ١٠,٣ \%) = ٣٥٣$ ملل تقريباً :

٥-الأغذية الدهنية : أكثر من ٢% دهن (Fatty food) :

٥-١-الأنسجة الحيوانية (Animal tissues) :

تخلط الأنسجة الحيوانية المحتوية على أكثر من ٢% دهن (٢٥-٥٠جم) مع ١٠٠ جم كبريتات صوديوم لامائية في الخلط لمدة ٢-٥ دقيقة مع مراعاة أن يكون وزن العينة المستخلص لا يحتوى على أكثر من ٥ جم دهن ثم يتم بعد ذلك الإستخلاص بواسطة إضافة ٥٠ مل بتروليم إيثر إلى كأس الخلط ويتم الخلط لمدة دقيقتين ثم يرشح المستخلص خلال قمع بوخنر ويعاد الإستخلاص مرة ثانية على المتبقى من الأنسجة في كأس الخلط باستخدام ١٠٠ مل بتروليم إيثر لمدة دقيقتين ويتم الترشيح أيضا كما سبق خلال قمع بوخنر مع مراعاة غسيل جدران الكأس بثلاث دفعات من البتروليم إيثر (٢٥-٥٠مل) والترشيح أيضا ثم يمرر المترشح على عمود نزع الرطوبة المعبأ بكبريتات صوديوم لامائية حيث يتم بعدها تركيز المستخلص بإستعمال تيار من الهواء أو النيتروجين ويسجل وزن الدهون المستخلص حيث يؤخذ وزن (٣جم) منة للتحليل بالفصل التجزيئي بإستعمال الأسيتونتريل ومن الممكن حساب وزن العينة الأصلية المستخدمة قسّي التحليل عن طريق المعادلة التالية :

وزن العينة الأصلية (المستعمل في التحليل) =

وزن الدهن الذي أخذ للتحليل/وزن الدهن المستخلص X وزن العينة الأصلية

٥-٢-الزبدة (Butter) :

يتم تسخين الزبدة في حمام مائي على درجة ٥٠م حتى يفصل الدهن ثم يرشح خلال ورق ترشيح من نوع (fluted filter paper) حيث يؤخذ ٣جم من الدهن للفصل التجزيئي بإستعمال الأسيتونتريل .

٥-٣-الجبن (Cheese) :

تؤخذ عينة من الجبن من ٢٥-١٠٠ جم (ليتسنى منها الحصول على وزنة ٣ جم دهن) حيث تخلط مع أملاحات صوديوم أو بوتاسيوم (٢جم) في وجود كحول الإيثانيل أو الميثانيل (١٠٠مل) لمدة ٢-٣ دقيقة على السرعة العالية بالخلط ثم تنقل محتويات الكأس إلى أنبوبة طرد مركزي سعة

٥٠٠ ملل حيث يضاف إلى هذه المحتويات ٥٠ ملل داي إيثايل إيثر ويتم الرج لمدة دقيقة ثم يتم إضافة ٥٠ ملل بتروليم إيثر ويتم الرج أيضا لمدة دقيقة ثم يتم الطرد المركزي على سرعة ١٥٠٠ لفة/دقيقة / ٥ دقائق حيث تؤخذ الطبقة العلوية بعد ذلك وتنتقل إلى قمع فصل يحتوى على ٦٠٠ ملل ماء و ٣٠ ملل كلوريد صوديوم مشبع ويتم الرج ويعاد الإستخلاص مرتين بإستخدام ٢٥ ملل داي إيثايل إيثر و ٢٥ ملل بتروليم إيثر على الطبقة المائية حيث تجرى بعد ذلك الطبقة المائية وتؤخذ طبقة المذيب وتمرر على عمود نزع الرطوبة ويتم التركيز بإستعمال تيار من الهواء أو النتروجين للحصول على ٣ جم دهن للفصل التجزيئى بالأسيتونتريل

٥-٤-١: اللبن (Milk) :

يؤخذ عينة ١٠٠ ملل من اللبن (يخفف اللبن المركز بحجم مساوي من الماء) فى زجاجة طرد مركزى سعة ٥٠٠ ملل حيث يضاف إليها اجم أكسالات صوديوم أو بوتاسيوم فى وجود كحول الإيثايل أو الميثايل (١٠٠ ملل) ويتم الخلط ثم يتم إضافة ٥٠ ملل داي إيثايل إيثر والرج لمدة دقيقة ثم يضاف ٥٠ ملل بتروليم إيثر والرج لمدة دقيقة ثم يتم الطرد المركزي على سرعة ٥٠٠ لفة/دقيقة / ٥ دقائق وكذلك يكرر ما سبق فى عينات اللبن

٥-٥-٥: الزيوت (Oils) :

يؤخذ ٣ جم زيت وتستخلص بالبتروليم إيثر ثم يتم التوزيع التجزيئى بالأسيتونتريل ثم التقية بعمود الفلورسيل ويتم الإشارة إليها فما بعد .

٥-٦: الأنسجة البشرية (Human tissues) :

تسحق الأنسجة البشرية وخاصة الدهنية فى وجود الرمل النظيف وكيريتات الصوديوم اللامائية والتقليب بإستعمال المجنس مع إضافة كيريتات الصوديوم اللامائية حتى يتم الحصول على كتل محببة جافة يؤخذ منها ٥ جم للإستخلاص بإستعمال البتروليم إيثر والفرشيع كما سبق .

٧-٥ الدم أو الميرم (Blood or serum) :

تؤخذ عينة من الدم أو الميرم ذات بحجم ٧مل ويتم إضافة ٦مل هكسان إليها ثم ترج على جهاز الرج الدائري على سرعة ٥٠-٥٥لفة/دقيقة / ساعتين بعدها توضع في جهاز الطرد المركزي على سرعة ٢٠٠لفة/دقيقة/دقائق حيث يؤخذ ٥مل من مستخلص الهكسان الناتج (الطبقة العلوية) ويتم التركيز لحجم نهائي يتناسب وطريقة التقدير . ويوضح الجداول التالية طرق الإستخلاص المناسبة لبعض أفراد البيرثرينات المصنعة وكذلك التنقية من بعض المكونات البيئية :

جدول رقم (٢-٤) : طرق الإستخلاص والتنقية المناسبة لبعض البيرثرينات

Compound/ substrate	Extraction solvent	Partition solvent	Column chromatography	Elution solvent	Analysis mode
Moist Crop Samples					
Bioremethrin (cismethrin, deltamethrin, fenvalerate, permethrin, phenothrin, & resmethrin)					
'Vegetables' & fruits'	Acetone-hexane (1:1)	Hexane	Silica ^a	Dichloromethane-hexane (1:4), discarded dichloromethane	GLC & HPLC
Bliphenrin Peaches & tomatoes or peach foliage'	Acetone	Hexane	Florisil	Ethyl acetate-hexane (3:95)	GLC
(Cyhalothrin, cypermethrin, deltamethrin, & permethrin)					
'Vegetables and fruits'	Acetone-petroleum ether (20:80)		Florisil ^a	—	GLC ^c
Cyhalothrin (Esfenvalerate & flucythrinate)					
Cotton leaves or cotton leaves'	Isopropanol-hexane (1:3) or hexane	Hexane	Florisil ^a	Ethyl acetate-hexane (6:94) ^f	GLC
Cypermethrin (Fenpropathrin, fenvalerate & permethrin)					
'Vegetables'	Acetone	Hexane	Florisil ^a or silica or alumina	Benzene-hexane (80:20)	GLC

(Fenvalerate & permethrin)

Tissues & egg yolk or milk	Water-acetonitrile (15:85) or acetonitrile	Acetonitrile, hexane, or hexane alone	Florisi [®]	Dichloromethane-hexane (20:80), discarded acetonitrile-dichloromethane-hexane (0.35:50:50)	GLC
meat & egg or milk	Acetone-hexane (1:1)	Hexane	Florisi [®] suspended in acetonitrile & washed with hexane Florisi [®]	Diethyl ether-hexane (25:75) Diethyl ether-hexane (15:85)	GLC

(Deltamethrin)

Fish eggs	Water-acetonitrile (3:1)	None	C ₁₈ RP cartridge Alumina [®] Silica [®] cartridge prewashed with diethyl ether-hexane (1:10)	Acetonitrile-water (1:1) discarded hexane Hexane Diethyl ether-hexane (1:10)	GLC
-----------	--------------------------	------	--	--	-----

Deltamethrin

Tissues, fat, leaves,	Water-acetone (10:100),	Hexane or acetonitrile evaporated & residue dissolved in benzene-hexane (1:1)	Florisi [®] -25% cellulose in activated charcoal and washed with benzene-hexane (1:1)	Benzene-hexane (1:1)	GLC
milk, or urine	hexane, or water-hexane (1:5)	or hexane	None		
Tissues or	Petroleum-diethyl ether (1:1)	Residue dissolved in acetonitrile, washed with petroleum ether	(11%) and 5% tagel swollen in diisopropyl ether	Diisopropyl ether	GLC

Dry Crop Samples**Bioresmethrin**

Whole wheat	Acetone-hexane (1:3)	None	Alumina suspended in dichloromethane-hexane (1:9) or none ^a	Dichloromethane-hexane (1:9) discarded dichloromethane-hexane (3:7)	HPLC
-------------	----------------------	------	--	---	------

(Piperonyl butoxide)

Whole wheat	Hexane	None	None		GLC
(Cismethrin, cypermethrin, deltamethrin, fenpropathrin, fenvalerate, permethrin, phenothrin, resmethrin, & tetramethrin)	Acetone-methanol (1:1)	Dichloromethane	Alumina (acidic) suspended in dichloromethane	Dichloromethane	HPLC

(Deltamethrin, fenvalerate, permethrin, & phenothrin)

Whole rice	Acetone	Hexane	Florisi [®] Sep-Pak cartridge or alumina (Florisil) or C ₁₈ HPLC-precolumn ^a	Acetone-hexane (15:85) Acetone Acetonitrile-water (40:60) followed by acetonitrile-water	HPLC
------------	---------	--------	---	--	------

Fenvalerate					
Soil	Water-acetone-hexane (20:130:130)	⁵ Hexane	Alumina ^a (acid)	Diethyl ether-hexane (1:19) discarded diethyl ether-hexane (1:9)	GLC
Soil	Acetone-hexane (1:1)	Hexane, acetonitrile	Florisil	Ethyl acetate-hexane (5:95)	GLC
Sediment	Acetone-hexane (1:1)	Hexane	Florisil Sep-Pak cartridge	Diethyl ether-hexane (1:1)	GLC
Flusulfinate					
Soil (acidified)	0.1 N HCl-acetone-hexane (10:85:85)	Hexane	Florisil ¹ (GPC on Bio-Beads SX-3)	Diethyl ether-pentane (10:90), Dichloromethane-cyclohexane (15:85)	GLC
Permethrin					
Soil	Water-methanol (1:9)	Dichloromethane	Florisil ¹ prewashed with diethyl ether-hexane (1:9)	Diethyl ether-hexane (1:9)	GLC
Soil ^b	Acetone-hexane (20:80)	Hexane	Florisil ^{1b}	Diethyl ether-hexane (5:95)	GLC
Hydrosoil	Acetone-hexane (20:80), methanol-water (1:1) (reflux)	Dichloromethane	Florisil ¹ (wide-pore silica gel)	Diethyl ether-hexane (2.5:97.5)	HPLC
(Resmethrin) PU plugs & cotton gloves	Diethyl ether-hexane (5:95) (Soxhlet)	Hexane	None		GLC
Waters					
Cypermethrin					
(Fenvalerate, deltamethrin, & permethrin)					
Water	Hexane	None	None		GLC
Waters	Hexane	None	Florisil ^{1b}	Diethyl ether-hexane (15:85)	GLC
Deltamethrin					
Pond water filtered and acidified to pH 1	Dichloromethane	Hexane	Florisil ¹	Acetone-hexane (1:99)	GLC
Fenvalerate					
Seawater	SPE on Sep-Pak C ₁₈ cartridges eluted with methanol	Hexane	Florisil ^{1b}	Ethyl acetate-hexane (3:97)	GLC
Water	Acetone-hexane (20:50)	Hexane, acetonitrile	Florisil	Ethyl acetate-hexane (5:95)	GLC
Seawater	SPE on C ₁₈ cartridge eluted with diethyl ether-hexane (1:1)	None	None		GLC
Pond water acidified	SPE on C ₁₈ cartridge eluted with acetone	None	None		GLC

تركيز المستخلصات قبل تنقيتها :

يجب وأن تركيز المستخلصات قبل إجراء عمليتي التخزين لحين باقى عمليات التحليل وهنا يجب أن يتم تخزين المركبات تحت ظروف تخزين مناسبة لكل مركب والتأكد من عدم تأثر متبقيات المركب أو نواتج تحولاته بظروف التخزين المختلفة وذلك بإجراء معدلات الإسترجاع تحت هذه الظروف التي تتوسط عمليات التحليل .

كذلك يتم تركيز المستخلصات أيضا قبل إجراء عملية التنقية وبعدها إلى أحجام مناسبة لعملية التحليل في النهاية ولو أنه يفضل إجراء عملية التنقية بعد الإنتهاء من عملية الإستخلاص مباشرة خاصة في حالة العينات المحتوية على متبقيات لسموم هيدروكربونية عضوية فوسفورية أو كرباماتية وذلك لسهولة تمثيلها لعدم ثباتها .

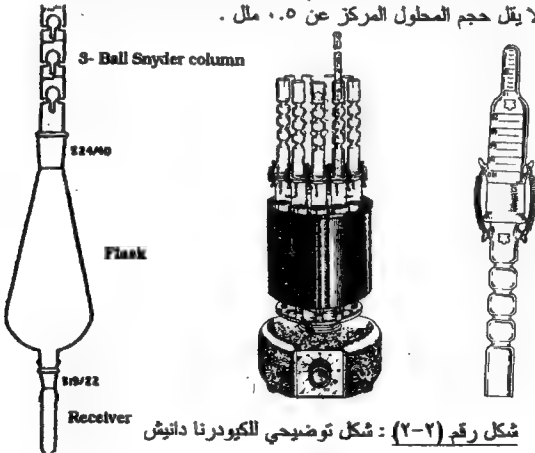
وعموما تتم عمليات تركيز المستخلصات قبل تنقيتها بإحدى الطرق التالية علي أن تحفظ العينات بعدها في أوعية محكمة الغلق علي درجة الصفر ويمكن إستخدام الشريط اللاصق (الورق الشمعي) لمنع تسرب أبخرتها :

١-التبخير باستخدام تيار هوائي (Air-evaporation) :

حيث يوضع كأس المستخلص ذو الفوهة الواسعة لزيادة مسطح السطح المعرض لتيار الهواء البارد أو الساخن نتيجة إستخدام حمام مائي تضبط درجة حرارته علي الدرجة المطلوبة والتي تتناسب ودرجة ثبات المركب المراد تركيزه ويوضع به كأس العينة . أو قد يستخدم مجفف الشعر (Hair dryer) أو قد يستخدم غاز النيتروجين في التبخير خاصة مع المستخلصات التي يخشى عليها من أكسدة مكوناتها لو إستخدم تيار الهواء . ويراعي تجفيف تيار الهواء المستخدم خاصة أثناء المراحل الأخيرة من التبخير ويجب وأن يكون تيار الهواء هادي (Gentle air-stream) مع خفض درجة الحرارة حتى لا يحدث فقد في التركيز . وقد تضاف ميكروإلترات من الإيثيلين جليكول أو حمض الإستياريك أو زيت خفيف شفاف للتغلب علي تقشر المتبقيات الجافة وتطايرها .

٢- الكيودرنا دانيش (Koderna demish) :

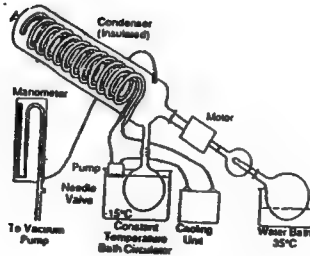
حيث يوضع المستخلص المراد تـيـخـيـره بـالمـخـزن السفلي (Reservoir) ذو السمعات المختلفة ويوضع معه قطع من الزجاج (Glass beds) لمنع الفوران ثم تثبت فوهتها في عمود سنيدر ذو الثلاث أو الخمس كرات (3 or 5 ball Snyder column) حيث تتركز الكرات الزجاجية علي ومائد زجاجية فتسمح بتسريب أبخرة المذيب علي دفعات حيث دفعات منها ترتد مذبذبة لمخلفات العينة المراد تركيزها والمترسبة علي جدران العمود الداخلية وبأقي الوحدة وتعود في النهاية الي المخزن . وتستمر عملية التبخير بوضع أنبوبة التركيز السفلية المدرجة في حمام الماء علي درجة الحرارة المناسبة المرغوبة ، شكل رقم (٢-٢) . وعند وصول حجم المستخلص بأنبوبة التركيز المدرجة (المخزن السفلي) ترفع من الحمام وتبرد ثم يفصل وتؤخذ الأنبوبة المدرجة وتغطي بإحكام بغطائها المصنفر وتحفظ بالتلاجة لحين إكمال باقي خطوات التنقية والتحليل مع مراعاة ألا يزيد حجم العينة لأقل من ٥ مل خاصة في حالة استعمال عمود سنيدر الدقيق والذي يتصل بأنبوبة التركيز مباشرة وهنا يجب وألا يقل حجم المحلول المركز عن ٠.٥ مل .



شكل رقم (٢-٢) : شكل توضيحي للكيودرنا دانيش

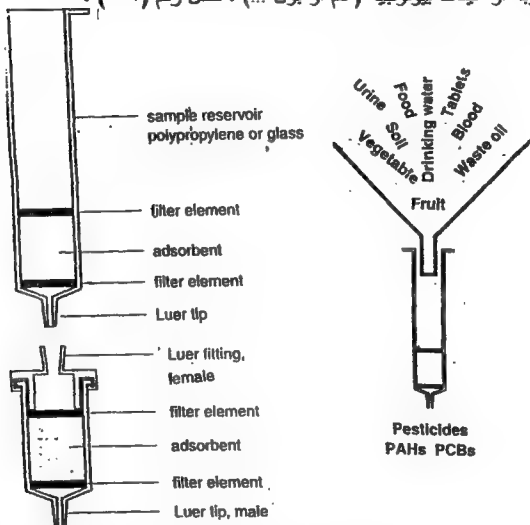
٣- التركيز تحت ضغط (Concentration under vacuum):

حيث تستخدم وحدة التبخير الدائري تحت ضغط (Rotary evaporator) سواء أكانت ذات ضغط مرتفع (RHV) وذلك مع السموم الثابتة أو ذات ضغط منخفض (RLV) مع السموم الغير ثابتة ، شكل رقم (٢-٣) . فعند دوران المخزن في حمام الماء الساخن لدرجة تتلائم والمركب المراد فصل متبقيات وطريقة التقدير فيتكون علي جدرانها فيلم من المذيب الذي بلامسة الدورق للماء الساخن بالحمام سرعان ما يتبخر بفعل الحرارة الملامسة للمخزن المتحرك باستمرار .



شكل رقم (٢-٤) : جهاز التبخير الدوراني تحت ضغط

الإستخلاص بالطور الصلب (SPE : Solid phase Extraction) :
 أستخدمت أعمدة الإستخلاص ذات الطور الصلب خلال السنوات الماضية
 بنجاح هائل كطريقة بسيطة سهلة وسريعة لإعداد وتجهيز العينات للتحليل
 سواء كانت هذه العينات لطعمة (خضراوات أو فاكهة) أو عينات مياه أو
 تربة أو عينات بيولوجية (دم أو بول ...) ، شكل رقم (٢-٥) .



شكل رقم (٢-٥): إستخدام الإستخلاص بالطور الصلب في التحليل المتعدد للمتبقيات (Multi residue analysis) في مكونات النظام البيئي

فعامل الوقت يلعب دوراً هاماً في العديد من معامل التحليل الكيميائيّة و
 البيوكيميائيّة لذا أصبح من الضروري إستخدام هذه الطريقة مقارنة
 بالإستخلاص المنبهي التقليدي (Liquid-liquid extraction) من حيث إختزال

حجم المذيب بالإضافة إلى عامل الوقت وزيادة درجة الحساسية أثناء القياس سواء بالكروماتوجرافي الغازي (GC : Gas Chromatography) أو الكروماتوجرافي السائل فائق الأداء (HPLC : High Performance Liquid Chromatography) وكروماتوجرافي التفريد بالطبقة الرقيقة (TLC : Thin Layer Chromatography) والطرق الإيسكتروفوتومترية الأخرى سواء أكانت بالأشعة فوق بنفسجية (UVL) أو الأشعة تحت حمراء (IR) .

وتسوق هذه الأعمدة تجارياً تحت عدة أسماء (Chrombond columns or Chromafix cartridges) وتصنع من مادة البولي بروبيلين (Poly propylene) والتي تستخدم عادة مع معظم المذيبات ومع معظم متبقيات السموم والملوثات البيئية حيث يصنعها بمقاسات مختلفة (٠,٤ و ٠,٨ و ١,٨ ملل) تحفظ بداخلها مادة الإمتصاص (Adsorbent) وبأوزان مختلفة بين فلترين ذات مقاومة للفعّل المذيبي ، كذلك توجد أعمدة زجاجية (Chrombond columns) ذات أحجام مختلفة (١ و ٣ و ٦ ملل) .

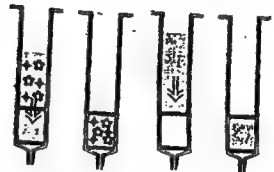
والفكرة الأساسية لعمل هذه الأعمدة هي أما :

□ حجز المركب موضع التحليل :بعد إجراء تهيئة للعمود أولاً بالمذيب المناسب تطبق العينة علي العمود والمحتوية علي المركب موضع التحليل فيتم حجز المركب والشوائب المصاحبة له والتي يتم إزالتها من علي مادة الإمتصاص بمحلول غسيل مناسب تاركة المركب محتجز علي مادة الإمتصاص لحين إزاحته بمائل الإزاحة المناسب .

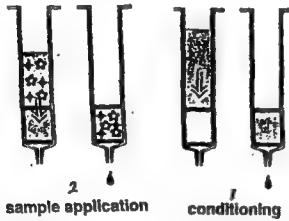
□ حجز الشوائب المصاحبة للمركب فيعد إجراء تهيئة للعمود أولاً بالمذيب المناسب تطبق العينة علي العمود والمحتوية علي المركب موضع التحليل فيتم حجز الشوائب المصاحبة له علي مادة الإمتصاص نتيجة قوة إمتصاصها في حين يزاح المركب بمائل إزاحة مناسب تاركاً الشوائب الدخيلة المصاحبة له علي مادة الإمتصاص ، شكل رقم (٢-٦) .

كذلك قد تستخدم هذه الطريقة أيضاً كطريقة لتتبية المستخلصات ، جدول رقم (٢-٤) :

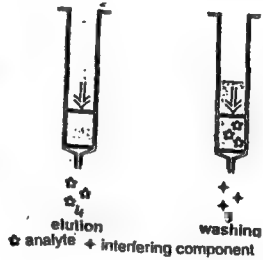
Retention of the analyte (A)



Retention of Interfering components (B)



sample application 2 conditioning 1



☆ analyte + interfering component

شكل رقم (٦-٢) : رسم تخطيطي يوضح الفكرة الأساسية للإستخلاص
بالأعمدة ذات الطور الصلب

جدول رقم (٤-٢) : أهم خصائص وتطبيقات مواد الامتصاص بالإستخلاص بالطور الصلب

التطبيقات الموصى بها	المحتوى الكربون	حجم الحبيبة	spec. surface [m ² /g]	end Capped	surface modification	المادة الاساسية	الوسط
pesticides, nonpolar compounds	14	45	500	no	octadecyl	SiOH	C18
like C18, but faster flow	14	100	500	no	octadecyl	SiOH	C18 f
nonpolar compounds, aflatoxins, amphoterics, antibiotics, antiparasitics, barbiturates, preservatives, drugs, caffeine, fatty acids, nicotine	14	45	500	yes	octadecyl	SiOH	C18ec
PAH, pesticides, PCB, heavy metals							
vitamins							
like C18ec, but faster flow	14	100	500	yes	octadecyl	SiOH	C18ec f
PAH from water	14	45	500	no	special octadecyl modification	SiOH	C18PAH
pesticides, PCB	8	45	500	no	octyl	SiOH	C8
aflatoxins, caffeine, phenole	8	45	500	no	phenyl	SiOH	C ₆ H ₅
trace elements, lipids	3.5	45	500	no	aminopropyl	SiOH	EH ₂
similar to NHC - slightly weaker	3.5	45	500	no	dimethylamino	SiOH	DMA
anion exchanger							
antibiotics, prostaglandins	5.5	45	500	no	diol	SiOH	OH
cyclosporins, carbohydrates	5.5	45	500	no	cyanoopropyl	SiOH	CN
aromatics	5.5	45	500	no	nitrophenyl	SiOH	NO ₂
aflatoxins, chloramphenicol, pesticides, steroids, vitamins	-	45	500	no	unmodified, high purity, pore. volume 0.75ml/g	SiOH	SiOH
amino acids, chlorophyll, PCB	-	45	500	no	benzenesulphonic acid, capacity 0.85meq/g	SiOH	SA
organic acids, caffeine, saccharin	-	45	500	no	quaternary amine, capacity 0.50meq/g	SiOH	SB
together with SA for PCB and pesticides	-	60-150	150	no	neutral, high purity pore volume 0.90ml/g	aluminum oxide	ALOX N
organic tin compounds, aliphatic carboxylic acids, PCB, PAH	-	50-250	-	no	high purity	MgO-SiOH	Floral
barbiturates, PAH	-	40-80	-	no	unmodified, high purity	polyamide 6	PA
phenols, nitroaromatics and pesticides from water, PAH from oil	-	50-100	1200	no	special modification	polystyrene divinylbenzene copolymer	HR-P

PAH
PCB

Polycyclic Aromatic Hydrocarbon
Poly Chlorinated Biphenyls

كما أن هناك بعض الأوساط المتخصصة لنظام الاستخلاص بالأعمدة ذات الطور الصلب (SPE) سواء أكانت من مكون إحصاص واحد أو أكثر من مكون لإستخلاص الهيدروكربونات الأروماتية عديدة الحلقات (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons : PAH) أو البيفينولات عديدة الكلور (Poly Chlorinated Biphenyles : PCB) على سبيل المثال حيث أستخدم عمود مكون من مخلوط CN/SiOH لإستخلاص ستة عشر مركب هيدروكربوني أروماتي عديدة الحلقات من عينات التربة كما أستخدم عمود C18 لفصل المركبات السابقة بعدادات إسترجاع بلغت ٩٧ % وفي حالات أخرى أستخدم عمود مكون من مخلوط إحصاص C18 / NH₂ لفصل المركبات السابقة الذكر من عينات الماء الغنية بالأحماض الدوبالية حيث يقوم وسط الأمين بإزالة هذه الأحماض ، جدول رقم (٥-٢)

جدول رقم (٥-٢) : الأوساط المتخصصة للإستخلاص بالطور الصلب وإستخداماتها :

الوسط المتخصص	الإستخدام
CN/SiOH	إستخلاص الهيدروكربونات الأروماتية عديدة الحلقات (PAH) من التربة .
CN	يمسك الهيدروكربونات الأروماتية عديدة الحلقات (PAH) وتزاح بالأسيتونتريل .
SiOH	إزالة المركبات القطبية
C18 PAH	على درجة عالية من التخصص (PAH)
NH ₂ /C18	إستخلاص الهيدروكربونات الأروماتية عديدة الحلقات (PAH) من الماء
NH ₂	إزالة الأحماض الدوبالية
C18	يمسك الهيدروكربونات الأروماتية عديدة الحلقات (PAH)
SiOH-H +SA	إستخلاص البيفينولات عديدة الكلور (PCB)
SiOH-H +	أكسدة المركبات المرافقة إلى مركبات أيونية أو قطبية
SA	إزالة المركبات الأيونية والمحتوية على كبريت
SiOH	إزالة المركبات القطبية
SA / SiOH	إستخلاص البيفينولات عديدة الكلور (PCB) من مخلفات الزيت (مستخلص الهكسان)
NAW	إستخلاص البيفينولات عديدة الكلور (PCB) من التربة الرسوبية .
SiOH Ag NO ₃	إزالة الكبريت والمركبات المحتوية عليه .
HR-P Adsorbent resin	إستخلاص الفينولات والمبيدات ونواتج تملؤها القطبية من الماء . إستخلاص مركبات النيترو الأروماتية من الماء إستخلاص الهيدروكربونات الأروماتية عديدة الحلقات (PAH) من الزيت

إعداد العينات للإستخلاص بالوسط الصلب:

للإستخلاص المباشر مع مواد الإلتصااص يجب وأن تقي العينة البيئية بالإعتبارات الثلاثة التالية :

- يجب وأن تكون العينة البيئية المائية ذات لزوجة منخفضة .
- يجب وأن ترال المواد الصلبة من العينة المائية .
- يجب وان تكون العينة البيئية مناسبة لحجز المركب المراد تحليله .

وعلى الجانب الآخر يكون هناك طرق مختلفة تساهم في تجهيز العينات الصلبة وجعلها مناسبة للتحليل ومن أهمها :

- إذابة العينة الصلبة في المذيب المناسب .
- تجفيف العينة وإذابتها في المذيب المناسب .
- إستخلاص العينة الصلبة في المذيب المناسب .
- تجنيس وخلط العينة مع المذيب المناسب .

والمذيب المناسب هنا هو المذيب القادر على نزع المركب المراد تحليله من العينة .

فعلي سبيل المثال العينات المحتوية على كميات كبيرة من المواد الصلبة تخلط وتمزج مع المذيبات القطبية بينما العينات ذات المحتوى المائي العالي يتم إذابتها في الأحماض والقواعد والمحاليل المنظمة والمذيبات القطبية .
ومما هو جدير بالذكر أن المنتجات الطبيعية تستخلص بالميثانول أو الأسيتون ويمكن زيادة قطبية المستخلص الناتج بتخفيفه بالماء لكي يزيد من عدم قطبية الأستخلاص بالوسط الصلب على عمود C 18 .
والجدول التالي رقم (٢-٦) يوضح أهم طرق إعداد وتجهيز العينات :

جدول رقم (٢-٦) : إعداد وتجهيز العينات مع الإشارة لأهم المشاكل وسبل التغلب عليها :

المادة	المشكلة	إعداد العينة للتطبيق
تربة- تربة رسوبية	امتصاصها عكسي المادة الصلبة	تستخلص بمذيبات غير قطبية كالكهكسان ثم يتم فصل المواد المتداخلة على مادة الامصاص قطبية
منتجات زيتية خلم	المادة المراد تحليلها عالية القطبية	تستخلص أو تزال بمذيبات غير قطبية كالكهكسان وتصلب المكونات المتداخلة على مواد الامصاص قطبية
الخمور والعصائر كالليمون	كربوهيدرات تحتوي على مادة قطبية	التخفيف بالماء أبيض قطبية على مادة الامصاص غير قطبية أما على مبدل أيوني فإن الحموضة تحل بمنظم
المراهم والكريمات	التفرقة بين الزيت ونواتج أساسية مائية	يذاب الأصل الزيتي بمذيب غير قطبي كالكهكسان وتصلب المواد المتداخلة على مادة الامصاص قطبية ، أما الأصل المائي فيذاب في مذيب قطبي كالميثانول أو الأسيتون مع التخفيف بالماء ويصل على مادة الامصاص غير قطبية
الزيوت والدهون وزيوت الخض	المواد الغير قطبية	تذاب في مذيب غير قطبي كالكهكسان أو البستروليم إيثر وتصلب المواد المتداخلة على مادة الامصاص قطبية على
الحبوب	محتوي دهني محتمل	تستخلص بمذيب غير قطبي كالكهكسان وتصلب المواد المتداخلة على مادة الامصاص غير قطبية
الفلكهة والخض		تستخلص بمذيب قطبي كالميثانول والأسيتون وتخفف بالماء إذا لزم الأمر ثم تحلل بمادة الامصاص غير قطبية
العينات الفسيولوجية: دم بلازما سيريوم بول	المحتوي البروتيني	ترسب البروتينات وتخفف العينة بنفس الحجم من الماء أو منظم وتصل على مادة الامصاص غير قطبية
الماء	المواد الدوبالية	تزال المواد الدوبالية على السيليكا وتصلب على مادة اامتصاص غير قطبية

طرق الإستخلاص بالعمود الصلب :

تتضمن طرق الإستخلاص بالعمود الصلب الخطوات الرئيسية التالية :

١-تهيئة مادة الإمتصاص (Conditioning : Solvatization of the Adsorbent) :

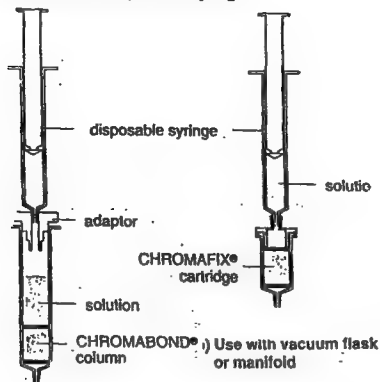
حيث يكون من الضروري تهيئة مادة الإمتصاص بتلييلها بالنظام المذيبي المستخدم حيث تهيء مواد الإمتصاص غير القطبية عادة بمذيبات تقبل الخلط بالماء مثل الميثانول والأيزوبروبانول وبحجم يتراوح بين ٢-٣ حجم العمود المستخدم متبوع بالمذيب القادر على إذابة المركب مجال التحليل أما في حالة مواد الإمتصاص القطبية فتهيء بمذيبات غير قطبية ويجب عدم ترك مادة الإمتصاص بالعمود للجفاف بعد إجراء عملية التهيئة ، جدول رقم (٢-٧) .

جدول رقم (٧-٢) : أهم المذيبات المستخدمة في الوسط الصلب ومدى قابليتها للمزج مع الماء :

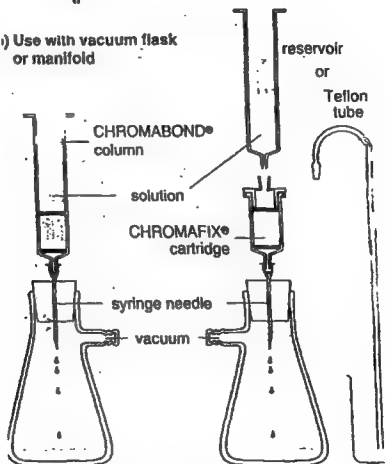
قابلية المزج مع الماء	المذيب	درجة القطبية
لا يمتزج	هكسان	
لا يمتزج	أيزوأوكتان	
لا يمتزج	بنزوليم إيثر	
لا يمتزج	سيكلوهكسان	
لا يمتزج	رابع كلوريد الكربون	
لا يمتزج	كلوروفورم	
لا يمتزج	ميثيلين كلوريد	
يمتزج	تتراهيدروفيوران	
لا يمتزج	داي إيثيل إيثر	
يمتزج	إيثيل أسيتات	
يمتزج	أسيتون	
يمتزج	أسيتونتريل	
يمتزج	أيزوبروبانول	
يمتزج	ميثانول	
يمتزج	ماء	
يمتزج	حمض خليك	

٢- معاملة العينة علي مادة الإنمصااص (Sample application : Adsorption) :
حيث تعامل العينة علي مادة الإنمصااص عقب عملية التهيئة مباشرة والحصول علي أداء عالي تعامل العينة تحت ضغط موجب أو سالب بمعدل سريان ٣ مل/دقيقة سواء باستخدام حقنة جاهزة للإستعمال أو بإستخدام مضخة ورق بوخزر أو مضخة تسع ٢٤ عمود أو بإستخدام الطرد المركزي كما بالشكل التالي رقم (٧-٢) .

b) Use with a disposable syringe



c) Use with vacuum flask or manifold



**شكل رقم (٧-٢): معدل سريان محلول الفسيل أو الإزاحة بأعمدة
الإستخلاص ذات الطور الصلب تحت ضغط موجب (a) أو
سالبة (b,d)**

٣- غسيل مادة الإنمصاص (Washing of the Adsorbent) :

يتم غسيل العينة علي مادة الإنمصاص بسوائل غسيل خاصة وقد تكون عملية الغسيل في بعض الأحيان غير ضرورية ومما هو جدير بالذكر أنه في حالة إختلاف القطبية بين محلول الغسيل والمزاج بدرجة كبيرة أو بمعنى آخر عدم قابليتها للإمتزاج يكون هنا من الضروري جفاف مادة الإنمصاص بعد عملية الغسيل .

٤- الإزاحة (Elution) :

يجب وأن تكون عملية إزاحة المزاج غير سريعة وهي تعتمد علي قطر العمود وكمية مادة الإنمصاص به (تقريباً ١مل/دقيقة) ، شكل رقم (٢-٨)

sample solubility	soluble in water					soluble in organic solvents		
	not ionic		ionic			aqueous		organic
solvent	aqueous		aqueous			aqueous	organic	organic
sample polarity	nonpolar	moderately polar	polar	cationic	anionic	nonpolar	moderately polar	polar
phases recommended for adsorption	C18 ec C18 C8 Phenyl CN	SiOH NH ₂	CN OH PA DMA NH ₂	SA	SB NH ₂ DMA	C18 ec C18 C8 Phenyl CN	SiOH NH ₂	CN OH PA DMA NH ₂
solvents recommended for elution (selection)	hexane- CH ₂ Cl ₂ aceto- nitrile alcohols	CHCl ₃ CH ₂ Cl ₂ ethyl acetate alcohols water	CHCl ₃ CH ₂ Cl ₂ ethyl acetate alcohols water	acids salt solutions buffers	bases salt solutions buffers	hexane CH ₂ Cl ₂ aceto- nitrile alcohols	CHCl ₃ CH ₂ Cl ₂ ethyl acetate alcohols	CHCl ₃ CH ₂ Cl ₂ ethyl acetate alcohols

شكل رقم (٢-٨): دليل إختيار أوساط الإستخلاص بالطور الصلب والمذيبات المستخدمة في عملية الإزاحة

ومما سبق نجد أن هذه التطبيقات تعمل كطرق عامة للإستخلاص والتنقية تشمل إزالة المواد الدخيلة والدهون والسكريات والمركبات العضوية المؤكسدة كما تشير أيضا إلى إستخلاص المواد الطبيعية كالألكالويدات والزانثينات من العينات البيولوجية كالأطعمة والأنسجة النباتية والموائل الفسيولوجية وكذلك إستخلاص المواد الفعالة المستخدمة في العقاقير الطبية من مستحضراتها وأيضاً الملوثات الأروماتية والفينولات والمركبات المعدنية من العينات البيئية المختلفة .

والجداول التالية (٢-٩) توضح أهمية تطبيقات هذه الطريقة في إستخلاص بعض السموم والملوثات البيئية من مكونات النظام البيئي :

جدول رقم (٢-١٩) : معدل إسترجاع الهيدروكربونات الأروماتية عديدة الحلقات من الماء والتربة والزيوت علي عمود PA C/8 :

المركب Compound	(%) معدل الإسترجاع Recovery
Naphthclene	٨٧
Acenaphthylene	٨٩
Acenaphthene	٩٠
Fluorene	٨٢
Phenanthrene	٨٥
Anthracene	٩٠
Fluoranthene	٨٩
Pyrene	٨٩
Benz(a)anthracene	٨٧
Chrysene	٩٥
Benzo(b)fluoranthene	٩١
Benzo(k)fluoranthene	٨٩
Benzo(a)pyrene	٩٠
Dibenz(ah)anthracene	٩٧
Benzo(ghi)perylene	٩١
Indeno(1.2.3-cd)pyrene	٩٦

نافتالين
أسينافثيلين
أسينافثين
فلورين
أنثراسينين
أنثراسين
فلورانثين
بيرين
بنز(أ) أنثراسين
كريسين
بنزو(ب) فلورانثين
بنزو(ك) فلورانثين
بنزو(أ) بيرين
داي (أوه) أنثراسين
بنزو (ج + د) بيرينين
إندينو(١٢٣٤) بيرين

جدول رقم (٢-٩ب) :معدلات الاسترجاع لبعض مبيدات الحشائش على عمود HR-P من العينات المائية

معدل الإسترجاع (%)Recovery	المركب (Compound)
٩٧	Linuron لينورون
٩٩	Monolinuron مونولينورون
١٠٠	Diuron ديورون
٩٩	Isoproturon أيزوبروتورون
٩٦	Metobromuron ميتوبرومورون
٩٧	Chlortoluron كلورتولورون
٩٨	Metabenzthiazuron ميتابنزنثيازورون
٩٦	Metoxuron ميتوكسمورون
٩٨	Metazachlor ميتازكلور
٩٧	Metolachlor ميتاكلور
٩٤	Propham بروفام
٩٦	Atrazine أتراتين
٩٧	Simazin سيمازين
٩٩	Cyanazine سيانازين
٩٦	Sebuthylazine سيبيوثيلازين
٩٤	Terbutylazine تيربيوثيلازين
٩٧	Desisopropylatrazine ديس ايزوبويل أتراتين
٩٦	Desethylatrazine ديسثيلازين
٩٦	Hexazinone هكسازينون

جدول رقم (٢-٩ج) : معدلات إسترجاع لبعض الهيدروكربونات الأروماتية على عمود HR-P من العينات المائية

Recovery (%) معدل الإسترجاع	المركب Compound
٩٨	2-Naphthol ٢-نافتول
٩٥	1-Naphthol ١-نافتول
٩٨	2,4-Dinitrotoluene ٢و ٤-داي نيتروتولوين
٩٦	1-Nitrotoluene ٢-نيتروتولوين
٩٢	1-Nitrotoluene ١-نيترو تولوين
٩٥	3-Nitrotoluene ٣-نيتروتولوين

جدول رقم (٢-٥٩): معدلات إسترجاع بعض ميبدات حشائش مجموعة
التراي أزين على عمود HR-P من العينات المائية

معدل الإسترجاع Recovery	المركب (Compound)
٩٨	Atrazine أتراتزين
٩٤	Ametryn أميترين
٩٩	Desisopropylatrazine ديس إيزوبروبيل تراتزين
٩٨	Desethylatrazine ديس إيثلاترين
٩٣	Terbutylazine desethyl تيربيوثلاترين ديس إيثيل
٩٨	Propazine بروپاتزين
٩٣	Desmetryn ديسميترين
٩٥	Prometryn بروميترين
٩٦	Simetryn سيميترين
٩٥	Terbutryn تيربيوترين
٩٤	Atraton أتراتون
٩٨	Secbumeton ميبيوميتون

جدول رقم (٢-٥٩): معدلات إسترجاع مركبات هيدروكربونية أروماتية
(الفينولات) على عمود HR-P من العينات المائية

(%) معدل الإسترجاع Recovery	المركب Compound
97	Phenol فينول
٩٢	4-Nitrophenol ٤-نيتروفيينول
٩٨	Dinitrophenol ٤ و ٢-داي نيتروفيينول
٩٣	2-Nitrophenol ٢-نيتروفيينول
٩٠	2-Chlorophenol ٢-كلوروفينول
٩٣	2-Methyl-4,6-dinitrophenol ٢-ميثيل ٤ و ٦-داي نيتروفيينول
٩٥	2,4-Dimethylphenol ٢ و ٤-داي ميثيل فينول
٩٢	4-Chloro-3-methylphenol ٤-كلورو ٣-ميثيل فينول
٨٩	2,4-Dichlorophenol ٢ و ٤-داي كلوروفينول
٩٥	2,4,6-Trichlorophenol ٢ و ٤ و ٦-تراي كلوروفينول
٩٠	Pentachlorophenol بنتا كلوروفينول

جدول رقم (٢-٩): معدلات إسترجاع للهيدروكربونات عديدة الحلقات على
عمود CN/SIOH من عينات التربة

معدل الإسترجاع Recovery	المركب Compound
٨٥	Acenaphthylene
٩٢	Acenaphthylene
٨٩	Fluorene
٨٧	Phenanthrene
٣	Anthracene
٨٨	Fluoranthene
٨٧	Pyrene
٩٠	Benz(a)anthracene
٨٤	Chrysene
٩٦	Benzo(b)fluoranthene
٩٥	Benzo(k)fluoranthene
٩٠	Benzo(a)pyrene
٩٠	Dibenz(ah)anthracene
٩٦	Benzo(ghi)perylene
٨٧	Indeno(1,2,3-cd)pyrene
٩٧	

٢-٢-٢-٢-٢ عملية تنقية المستخلصات (Clean-up : Purification) :

وهي عملية فصل أو تجريد جزيئات المكونات المراد إستخلاصها من المواد المتداخلة معها (Interference) وهو ما يتطلب إجراء واحد أو أكثر من العمليات التالية :

٢-١-٢-٢-٢ عمليات تنقية كيميائية: (Chemical clean up) :

وهي الطرق الكيميائية المستخدمة في فصل المركبات عن المواد المتداخلة معها مثل :

٢-١-٢-٢-٢ الأوكسدة (Oxidation) :

وهنا يتم تنقية المركب من المواد المتداخلة معه في المستخلص بعملية أكسدة متحكم فيها مع الأخذ في الاعتبار أن تكون عينات السم ثابتة كيميائياً تحت ظروف الأكسدة ، بينما تتأكسد المواد المتداخلة (الشوائب) لمركبات قابلة للذوبان في القلويات فيتم فصلها بمنظف مناسب . وتجرى عمليات الأكسدة باستخدام حمض الخليك أو فوق الكلوريك أو النتريك أو كلورات البوتاسيوم .

وقد يحدث العكس فتتأكسد بعض السموم (الفوسفورية العضوية) وتتحول لفوسفات غير عضوية بأبخرة حمض النتريك أو فوق كلوريك ثم تقدر في صورة فوسفات غير عضوي يقدر لونياً أو إنزيمياً .

وهنا يجب إجراء إختبارات تأكيدية (Confirmatory tests) في عينة المستخلص للتأكد من خلوها من السم المطلوب وعدم تأثير متبقيات المركب بالطريقة المستخدمة .

٢-١-٢-٢-٢ التصبين (Saponification) :

وينحصر استخدامها في تنقية السموم الثابتة كيميائياً تحت الظروف القلوية العضوية ويتم عملية التصبين باستخدام الكحولات حيث ينقى المركب من بقايا المحتوى الجليسردي العالي لمكونات العينة البيئية أو البيولوجية ، وتتم هذه العملية بنجاح على الإندرين - الألدرين - الديلرين لشدة ثباتها

بالوسط القلوى وهنا يتم التخلص من العديد من المواد المتداخلة غير المشبعة بتصبئها وجعلها أقل ذوبانا فى المذيبات العضوية

٢-١-٣- الإختزال (Reduction) :

وتعتمد عملية الإختزال على إذابة المتبقيات فى الميثانول ثم يشبع المحلول بثنائى أكسيد الكبريت ثم يبخر الميثانول ويضاف الماء ثم تستخلص المذيب ثائية بأى مذيب بترولى .

فيبقى مركب الباراثيون من خلال إختزال بقايا المركب بمحلول ١٥% حمض هيدروكلوريك ووزنك حيث تختزل مجموعة النيترو (Nitor group) بالمركب وتتحول الى مجموعة أمين (Amino group: NH₂) فيتحول الباراثيون من مركب غير ذائب فى الماء الى أمينو براثيون ذائبا فى الماء أو فى الأحماض المخففة . وهنا يصبح الباراثيون المختزل متحررا من بقايا المواد المتداخلة كالشموع والدهون والتي لا تذوب فى الماء وهنا يتم فصلها بالترشيح أو الترسيب .

٢-١-٤- التحليل المائى (Hydrolysis) :

وتتم عملية التحليل المائى باستخدام الأحماض القوية مثل مخلوط من حمض الكبريتيك المركز أو النيتريك بنسبة ١:١ خاصة مع العينات النباتية او يستخدم محلول ١٠% من حمض الهيدروكلوريك (كما فى حالة الباراثيون) أو حمض الكبريتيك المدخن (كما فى حالة اللندين)

٢-٢-٢- عمليات تنقية طبيعية (Physical clean-up) :

وهى طرق طبيعية تعتمد على الصفات الطبيعية للمستخلص ومن أمثلتها :

٢-٢-١- التقطير البخارى (Steam distillation) :

حيث يتم فصل متبقيات المركب الغير قابلة للتطاير (non-volatile) عن المواد المتداخلة معه والقابلة للتطاير من خلال عملية تقطير بخارى فيتم تطاير الشموع والزيوت ويتبقى بالنهاية متبقيات السم مع جزئيات من المذيب

وقد يتحلل متبقيات السم خلال هذه العملية لتكوين صورة عطرية أمينية أو فينولات متطايرة مع البخار وهنا يتم استقبالها أولاً أثناء عملية التقطير .

٢-٢-٢- التجميد والبلورة (crystallization & Freezing) :

وهنا يعتمد فصل المتبقيات السامة من الدهون أو الشموع على درجة ذوبانها في الأسيتون المبرد -٧٠م فتتوب متبقيات المركب السام بالأسيتون المبرد بينما تترسب الشموع والدهون المتبلورة ويتم ترشيحها تاركة جزئيات السم ذائبة بالاسيتون المبرد .

٢-٢-٣- التوزيع التجزيئي (Partition Distribution) :

حيث تفصل جزئيات المركب المذابة بين أزواج سائلة غير ممتزجة من المذيبات لإختلاف كثافتهما ودرجة قطبيتها كذلك ذو درجة غليان منخفضة ويكون إحدى المذيبين هو الوسط الثابت والآخر هو المتحرك (ويجب وأن يكون المركب قابل للذوبان في كلاهما بمعامل توزيع أكبر من الواحد بينما يكون معامل تجزئ المواد المتداخلة معه كالشوائب أقل من الواحد الصحيح حيث ترج جيداً وبعد الاتزان (أى توزع جزئيات السم في كلاهما وبمعدلات متباعدة تبعاً لمعامل التجزئ لهذا المركب بين الوسطين) (المذيبين) خاصة عند ثبات درجة الحرارة وهنا ينفصل المخلوط في طبقتين إحداهما قطبية والأخرى غير قطبية :

ويكون معامل التجزئ k_p تركيز السم في المذيب الأول (C1) / تركيز السم في المذيب الثانى (C2)

وعند إستخلاص مركب الدتت في الهكسان يضاف الى المستخلص النهائى حجم مماثل من الأسيتونتريل ثم ترج في قمع فصل فتجد أن متبقيات السم تتوزع بين طبقة الهكسان والأسيتونتريل بينما تظل المواد المتداخلة بطبقة الهكسان والتي تصرف وتهمل (drain & discard) ولمزيد من التنقية يضاف لطبقة الاسيتونتريل المتبقى بالقمع حجم آخر من الهكسان والماء ثم ترج بشدة وهنا نذاب متبقيات السم بدرجة أكبر فى الهكسان والماء (قطبية أعلى عن الأسيتونتريل) حيث تهمل طبقة الأسيتونتريل .

ومن أمثلة هذه الأزواج للمذيبات (المتفاوتة في درجة قطبيتها) حيث يستخدم كل زوج تبعا لطبيعة تركيب المركب السام والمواد المتداخلة معه :

- هكسان: اسيتونتريل (قطبي)
 - إيثير بترول: نيتروإيثان (قطبي)
 - حمض كبريتك ورابع كلوريد الكربون (قطبي)
- وترجع قطبيتهما إلى:
- قصر السلسلة الكربونية فتزداد معها القطبية
 - كما أن عدم وجود الروابط الزوجية يزيد القطبية
 - المجاميع الدالة القطبية الطرفية بالمذيب مثل مجموعة الأمين (NH_2) والنيترو (NO_2) والهيدروكسيل (OH) تزيد القطبية
- وتقدير المادة المسترجعة يعتمد على معامل التوزيع (K) وقد سبق الإشارة إليها .

٢-٣-عمليات التنقية بالفصل الكروماتوجرافي (Chromatography separation) :

ويعرف الفصل الكروماتوجرافي بأنه عملية معملية تسمح بفصل أو عزل أو تجزئة خليط من المكونات كلاً على حده على صورة مناطق تتركز فيها كل مكون على حدة أو على صورة تخالف تلك التي كانت موجودة عليها في الخليط الأصلي وذلك من خلال توزيع هذه المكونات بين وسطين يعرف أحدهما بالوسط الثابت (Stationary phase) بينما يعرف الآخر بالوسط المتحرك (Mobile phase) وباختلاف طبيعة الوسط الثابت سواء كان (صلب أو سائل) وكذا الوسط المتحرك سواء كان (سائل أو غاز) تتدرج طرق الكروماتوجراف المختلفة كما سيتضح فيما بعد .

جدول (١٠-٧) : يوضح أهم تطبيقات (SPE) لتقدير الملوثات الكيمائية في بعض مكونات النظام البيئية

نوع العينة sample type	نوع الملوثات pollutants	نوع العمود المستخدم column type	تهيئة العمود column conditioning	لجهاز واعداد العينة sample pretreatment	غسل العمود column washing	الاذابة Elution
١- العينات المائية إسماخ البحار المحيطات الأعمق الترع المصارف	موجبات "ألات" PHA Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	C18ec /5ml /500 mg C18PAH/6ml/2000 mg	١مل ميثانول ثم ١مل ماء مقطر ١مل ميثانول ثم ١مل ماء مقطر	يغسل ٥٠٠ مل عينة ماء بمطهر خلط الملوث المستعارة ٠١ مل ميثانول في الترع وحقن العمود بمطهر (١٠-١٥) ٠١ مل بوليبيك المستعارة بالمطر مستع الترع وحقن	٢ مل ماء مقطر لا يوجد	استقرت في أسبوع (٢٠) أو كبيرة بدرجة كافية مست الاستقرت في حالة لاستعارة PAHs تركيز
			٠١ مل ميثانول كلوريد ثم ٠١ مل ميثانول ثم ٠١ مل (ماء مقطر-٢ بروديثانول) (١ : ١)	٢-١ مل ميثانول بروديثانول (١ : ١) عينة ماء ثم تغسل العينة بمطهر خلط الملوث (٥٠٠/١٠٠٠)	٢ مل ماء مقطر- ٢٠٠ مل ميثانول (١ : ١) ديكربون للملوث المستعارة ٢٠ في تحت ضغط	٥٠ مل ميثانول كلوريد استقرت مستعارة في بضع ٢٠ دقائق كل ٥٠ مل تحت ضغط المستعارة بالمطر للاستقرت للذابة أو للتحلل المناسب
	PAHs - PCB Polycyclic aromatic hydrocarbons Polychlorinated Biphenyls Pesticides - PAH	C18 ec 13ml /500mg	١مل ميثانول ثم ١مل ماء مقطر / أروبيثانول (١٥ : ٨٥)	٢-١ مل ميثانول بروديثانول (١ : ١) عينة ماء وتغسل بالمطهر خلط الملوث	٢٥٠ مل ميثانول مطهر (١٥ : ٨٥) مرة أخرى	٥٠ مل خلط الأيثانول استقرت بمطهر وليم جرس ١٠٠ ميكرو لتر

تابع جدول رقم (٧-١٠)

مسكن، مخليق، كوربيد، إيزوليسيد chlorpyrifos isochlorpyrifos البيوت كل، اما في حلة : إفراج - صلب مخليق	لا يوجد	اصطلاح : - امل لسبون الى اثر ماء وسمب بمطريا خلال السمود ويطبق السمود وقت تفرع	اصطلاح : - امل لسبون الى اثر ماء وسمب بمطريا خلال السمود ويطبق السمود وقت تفرع	امل ميتاتون لم ٣مسل ماء مطفر	C18 sec/3ml/500mg	Pesticides carbaryl Chlorpyrifos -iprodione- isofenphos- tridimethion Fenitrothion Aldicarb	تابع السمومات الفلورية
٤٠ مل استوكوريليا لم ١٠٠٠مسل مصلن HCL ٠.١٠ مولي	غير ضروري	سمب : امل من الميتية بمطريا خلال السمود ويطبق السمود بالمر من السمود ويطبق / د	سمب : امل من الميتية بمطريا خلال السمود ويطبق السمود بالمر من السمود ويطبق / د	امل ميتاتون لم ٣مسل ماء مطفر	C18 sec/3ml/200mg		
٥٠ مل استوكوريليا لم ١٠٠٠مسل مصلن من الميتاتون سم ٢ مصلن جليلة كلا ٥٠ مل	امل ماء مطفر	سمب : امل من الميتية بمطريا خلال السمود ويطبق السمود بالمر من السمود ويطبق / د	سمب : امل من الميتية بمطريا خلال السمود ويطبق السمود بالمر من السمود ويطبق / د	امل ماء مطفر	OH(diol) /3ml/500mg	Fungicide metachlo green	
٢٠ مل استوكوريليا لم ١٠٠٠مسل مصلن من الميتاتون سم ٢ مصلن جليلة كلا ٥٠ مل	لا يوجد	سمب : امل من الميتية بمطريا خلال السمود ويطبق السمود بالمر من السمود ويطبق / د	سمب : امل من الميتية بمطريا خلال السمود ويطبق السمود بالمر من السمود ويطبق / د	امل ميتاتون لم ٣مسل ماء مطفر	HK-17/3ml/200mg	Fertilizers	
٢٠ مل استوكوريليا لم ١٠٠٠مسل مصلن من الميتاتون سم ٢ مصلن جليلة كلا ٥٠ مل	لا يوجد	سمب : امل من الميتية بمطريا خلال السمود ويطبق السمود بالمر من السمود ويطبق / د	سمب : امل من الميتية بمطريا خلال السمود ويطبق السمود بالمر من السمود ويطبق / د	امل ميتاتون لم ٣مسل ماء مطفر	IR-17/3ml/200mg	Triaz herbicides	
٢٠ مل استوكوريليا لم ١٠٠٠مسل مصلن من الميتاتون سم ٢ مصلن جليلة كلا ٥٠ مل	لا يوجد	سمب : امل من الميتية بمطريا خلال السمود ويطبق السمود بالمر من السمود ويطبق / د	سمب : امل من الميتية بمطريا خلال السمود ويطبق السمود بالمر من السمود ويطبق / د	امل ميتاتون لم ٣مسل ماء مطفر	C18 sec/3ml/500mg	Triazines	
٢٠ مل استوكوريليا لم ١٠٠٠مسل مصلن من الميتاتون سم ٢ مصلن جليلة كلا ٥٠ مل	لا يوجد	سمب : امل من الميتية بمطريا خلال السمود ويطبق السمود بالمر من السمود ويطبق / د	سمب : امل من الميتية بمطريا خلال السمود ويطبق السمود بالمر من السمود ويطبق / د	امل ميتاتون لم ٣مسل ماء مطفر	C18 sec/3ml/500mg	Organic chlorine pesticides	
٢٠ مل استوكوريليا لم ١٠٠٠مسل مصلن من الميتاتون سم ٢ مصلن جليلة كلا ٥٠ مل	لا يوجد	سمب : امل من الميتية بمطريا خلال السمود ويطبق السمود بالمر من السمود ويطبق / د	سمب : امل من الميتية بمطريا خلال السمود ويطبق السمود بالمر من السمود ويطبق / د	امل ميتاتون لم ٣مسل ماء مطفر	C18 sec/3ml/500mg	Atrazine, metolachlor	

تابع جدول رقم (۱۰-۲)

تابع جدول رقم (۱۰-۲)

[illegible]

تابع جدول رقم (۱۰-۲)

طافئين من الميتالون او الاسيتون كلا ٥٠٠ ميكروليتر	اسل من المساء الحمص السابق لشم ويجفف الموداد / اتي باستخدام مضخة	يستخدم pH2 لـ ٢٥٠ مل على عينة باستخدام ١٠,٢ -مسل HCl مركب في تدرج النوية ببطيء خلال المود	١٢ امل ميتالون لشم مل ماء محض ٠,٢) مسل حمض HCl مركب ٢٥٠ / مل ماء)	C/8 ex/6ml/500mg	Phenoxycarbox ylic acid, 2,4- Dichlorophenoxy acetic acid 2,4,5-tri. Acid propionic acid
طافئين من الهكسان المتناسق/ اثير (٥٠/٥٠) كل منها ٥٠٠ ميكروليتر	امل مساه مقطر ويجفف المود لمدة سقي تحت ضغط	يطبق ١٠٠ امل ماء شرب ببطيء على المود	طافئين من الميتالون كلا ٣ امل ثم ٢ امل مساه مقطر	C/8/6ml/500mg	p,p'-DDD,p-p' DDE,p-DDT, Aladin B-BHC Endosulfon, BHC,S-BHC, Heptachlor, Hepa. epoxide, methoxychlor
طافئين من الميتالون كلوريد كلا امل ببطيء على المود	طافئين من الهكسان الذي كلا امل شم ويجفف ثابته لمدة ٥ اتي	يطبق لتر مساه الشرب ببطيء على المود المسل ٣ / ثم يجفف المود / ٣ د تحت ضغط	٣ امل هكسان على شم ٣ امل ميتالون كلوريد ثم ٣ امل ميتالون ثم ١٠ امل ماء مقطر	C/8/3ml/500mg	-Fungicides -prodione- procymidone -clozolin etc
طافئين من الاسيتون وازيل اينزفا (١ : ٢) كلا امل شم يجفف السائل الزراب للحصم المطلوب مراقب مصدلات الاسترجاع (جدول ٢ -)	٣ امل بيتروليم اثير ١٢ امل بيتروليم اثير	جفف ٣ امل في كبريتات مورنوسوم لامانوية وشتاق بموكسات ٥٠ مل بيتروليم ليسر / ٤ س وتركز لـ ٣ امل بالمهبط الوار وتطبق بطيء	٣ امل بيتروليم اثير ٣ امل بيتروليم اثير ٣ امل بيتروليم اثير	CN/SiOH, 6ml/500/ 1000mg	Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)
طافئين من الميتالون كلوريد كلا ٥٠٠ ميكروليتر	طافئين من المساه ٢/ بيترولون (١٥ / ٨٥) كلا اسل ويجفف المود / سقي بمضخة	يسرع ٥ حجم حصة مع ٣ امل بيريزوتالون تاريخ ولاكتيل لحصم ٣ امل بالياء وكسر ٣ امل بالياء وكسر النوية ببطيء / لسوء	٣ امل بيريزوتالون ثم ٣ امل (ماء مقطر - بيريوتالون) (١٥ : ٨٥)	C/8 ex/3ml/500mg	-PAH -PCB poly chlorinated biphenyl

تابع جدول رقم (۱-۱) :

أصل استوكولم/أداسي بروتاسيوم جودرجين فوسفات ٠,١ مولر (١٠١)	أصل استوكولم/أداسي بروتاسيوم جودرجين فوسفات ٠,١ مولر (١٠١)	علاق ١٠٠ أجيم كرسية قسي ١٠٠٠م استوكولم/أداسي بروتاسيوم (١) وضمغ ١ مسل (٢) سم-أداسي بروتاسيوم/أداسي بروتاسيوم والجودرجين فوسفات ١ مسل أول أصل ويستعمل أصل التي تليها ٢٥٠م أصل خليك ١ ويضاف أصل عقود وجودرجين فوسفات	٢٢م حمض خليك (١%) ثم ٢م حمض خليك (١%) وضمغ كلين تحت المود	S/A=SCX/3ml /500mg	Herbicide 5 -triazine	
مطلوبين من الكائنات المائية/مطلوبين كلوريد (٢٠٧) ٠,٥ مل تحت ضغط	مطلوبين من الماء كلاً ٠,٥ مل ثم يضاف المودر المسدود ٠,٥ مل تحت ضغط	١٠م كرسية مع ٥٥٠م موتيلول ورشع ثم يضاف ٢٥م من المورثع ويكمل بالماء إلى حجم ١ لتر ويضافها على (٧) ثم تطبيق المودة يطلى على المود	١م موتيلول ثم أصل ماء	C/8 ec/3ml/500mg	Organochlorin e pesticides	

الباب الثالث

الفصل الكروماتوجرافى

الكروماتوجرافي تكتيك أكتشفه العالم الروسي (Tswett) لفصل مخلوط صبغات نباتية في صورة مناطق ملونة (Colored zones : bands) نتيجة حركتها لأسفل من خلال أمرارها خلال عمود يحتوى على حبيبات مادة مدمصة (Adsorbed material) بمعدلات حركة مختلفة حيث تتم بتوزيع مكونات مخلوط العينة بين نظامين احدهما يسمى بالطور أو النظام الثابت (Immobile : Stationary phase) ويمثل في إحدى المواد المدمصة والتميزة بدقة حبيباتها والتي تقود لزيادة مساحة سطحها الخارجى بدرجة كبيرة حيث تحجز أو تكمص عليها بعض مكونات المخلوط بقوة مختلفة أي بساعات أدمصاص مختلفة بينما تمر باقى المكونات بدون أدمصاص مع الطور أو النظام المتحرك (Mobile : Un-Stationary phase) والذى يدفع أمامه جزيئات المكون أو المكونات التى لم تكمص أى أن عملية الفصل (تنقية) ترجع لإختلاف معدل سرعة هجرة الجزيئات بين نظامى الفصل .

وتتوقف درجة الإدمصاص هنا على قوة ونوعية الشحنات الموزعة على أسطح حبيبات مادة الإدمصاص فعلى سبيل المثال مسحوق الفحم ذو الروابط الزوجية الغير مشبعة يجذب له الجزيئات غير المستقطبة وهو ما يعزى إليه قوة أدمصاص كبريتيد الهيدروجين (H_2S) المستقطب على الفحم .

وعلى عملية الكروماتوجرافي هى إحدى طرق الفصل (Separation) لمكون ما فى مخلوط من عدة مكونات أو متبقيات مركب سام أو ملوث بيئى عن المواد المتداخلة معه (Interference) كما أنها تعد طريقة عالية الدقة والتخصص كعملية تنقية .

ولقد طور Martin & Syrege ١٩٤١ عملية الفصل حيث أستبدل الوسط الصلب المدمص أو الممتز (Solid adsorption) بوسط سائل وسميت بكروماتوجرافي التجزيء سائل : سائل (Liquid-liquid partition Chromatography) حيث تتجزأ مكونات المخلوط بالعينة بين طورين سائلين معتمداً فى ذلك على قابلية ذوبانها .

ثم تطورت الفكرة باستخدام كروماتوجرافى الورق (Paper Chromatography) وذلك بالفصل على ورق ترشيح حينذاك وهو ما أدى لظهور إستخدام كروماتوجرافى التفريد اللونى الدقيق (Thin Layer Chromatography) حيث يتم فصل مكونات المخلوط على طبقة منمصة مسندة للوح الزجاجى .

وتتعدد طرق الفصل والتعريف والتقدير المستخدمة فى التحليل الكيمائى بغرض فصل مكون ما عن باقى مكونات مخلوط عينة ما سواء أ كان هذا المخلوط متجانس أو غير متجانس لعينة كيميائية أو بيولوجية حيوانية أو نباتية أو بشرية .

ويعتمد الأساس النظرى المبني عليها فكرة التحليل على أساس إتزانات منفصلة أو متصلة وذلك متوقفاً على الصفات الطبيعية أو الكيميائية للمكون المراد فصله عن باقى مكونات مخلوط العينة . فحركة المكون المفصول بين الطور المتحرك مرة والطور الساكن مرة أخرى وعملية تكرارها المستمر يتم نتيجة حدوث عدد كبير من التوازنات بين الطورين المتحرك والثابت وهو ما يعبر عنه بمعامل التوزيع التجزيئى (Partition Coefficient : K) وهو يساوى تركيز المذاب فى الطور الثابت (Cs) مقسوماً على تركيز المذاب فى الطور المتحرك (Cm) أى أن : $K = (C_s) / (C_m)$.

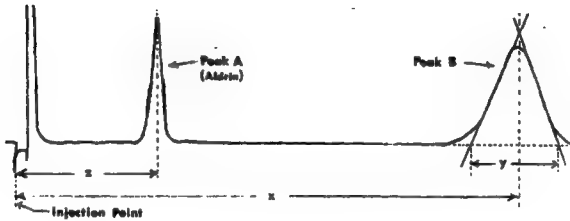
وعندما تكون قيم معامل التجزيئى و تركيز المذاب بكل الطورين السابقين على الترتيب (Cs) (Cm) مرتبطين ببعض ارتباطاً خطياً نحصل على منحنى خطى للإزاحة (Linear Elution curve) وهنا يكون معدل حركة المكون خلال العمود متناسبة مع الزمن المنقضى له بين كل من الطورين :
□ فإذا كانت قيمة معامل التجزيئى عالية فإن المكون يفضل الطور الثابت .

□ فإذا كانت قيمة معامل التجزيئى منخفضة فإن المكون يفضل الطور المتحرك وتكون حركته لأسفل خلال العمود سريعة وكلما كانت المسافة (الزمن) بين المركبات المفصولة أكبر كلما زادت درجة الفصل جودة حيث تزداد درجة الفصل بزيادة الاتساع (Broader) وهو ما يتأتى بزيادة طول العمود حيث أشارا بأن العمود مقسم لعدد من الصفائح النظرية

(Theoretical plates) يحدث في كل منها عملية توازن بين المكون والطورين الساكن والمتحرك وتتراد كفاءة الفصل كلما زادت عدد الصفائح النظرية (N) حيث يمكن تقدير عدد الصفائح (N) من اتساع الحزمة (Band width : W) وزمن الحبس (t_r) وحجم الحبس (V_r) لهذه الحزمة :

عدد الصفائح (N) = مربع زمن الحبس (t_r^2) / مربع الانحراف المعياري للمنحنى .

$$N = W^2 / 16(t_r^2) = 5.54 W^2 / (t_r^2)$$



ولطالما أن أحسن كفاءة للفصل بالعمود تكون عند زيادة طول العمود

(L) . وحيث أن : $L/N = h$

إذن $Nh = L$

حيث أن H هي (High equivalent Theoretical plates : HETP) والتي ترتبط بطول العمود ومادة الإمتصاص بالعمود وعدد الصفائح النظرية .

ولقد استبدلت نظرية الصفائح النظرية بنظرية المعدل (Rate theory) حيث افترضت نظرية الصفائح النظرية ثبات معامل التوزيع التجزيئي (K) مع تباين تركيز المكون المفصول وهو افتراض غير مقبول مع نظرية الأمتصاص حيث تكون مواقع الإمتصاص مزحمة كثيراً كذلك أفترضها لتوازن سريع لمكون المذاب وطوري الفصل والذي يكتب خطأ عن استخدام

معدلات عالية من سرعة انتقال الطور المتحرك الذى أدى لكفاءة فصل أقل حيث قيمة عدد الصفائح (N) منخفضة وعلية فالانتشار من صفيحة لصفحة أخرى تنتج عنه نزوات انتشار (Peak spreading) أى أن الانتشار الطولي (Longitudinal diffusion) الذى لم يأخذه فى الحسبان كذلك لم تأخذ سرعة الطور المتحرك فى الحسبان .

فنظرية المعدل والتي درست الديناميكية أثناء الوصف والمتضمنة للانتشار الطولي (Longitudinal diffusion) و الدوامي (Eddy diffusion) وفُسرَت إتساع الحزم وتأثير شكل الحزمة علي معدل إزاحة المسارات المتغيرة غير المنتظمة والتي يشكلها المذاب خلال حبيبات مادة حشو العمود حيث تتسع حزمة المذاب بالوقت والمسافة المتحركة خلال العمود .

ولقد أخذ Van deemeter العوامل السابقة في الاعتبار في معادلته التالية :

أعلي مكافئ للصفائح النظرية-(HETP : High equivalent Theoretical plates)

$$C_u + B/u + A =$$

و انتشار المذاب بمساحات عشوائية غير منتظمة بجانب الانتشار الدوامي (الإتقافى) .

والعامل (A) : يظهر من تعدد المسارات داخل العمود نتيجة عدم الإنتظام فى ملء العمود وعدم التماثل بقطر جزيئات المادة المألثة بالعمود. وهو يعنى انتشار المذاب المستمر للحواف الأمامية والخلفية .

والعامل (B/u) : ويظهر نتيجة عدم انتظام مسارات الانتشار خلال المادة المألثة — السرعة المستقيمة للغاز الخامل — معامل الانتشار للمذاب خلال الطور الغازى .

والعامل (C_u) : وهو يعنى عدم الإتزان فى نقل الكتلة وله علاقة بالغاز حيث يزداد بزيادة سرعة تحريك الطور المتحرك الفعال ومعامل الإنتشار للمذاب خلال الطور الثابت .

والكروماتوجرافى إحدى طرق فصل (Separation) وتعريف (Identification : Qualitative) وتقدير (Determination : Quantitative) مكون ما فى مخلوط لعدة مكونات لعينة ما أو مع مواد متداخلة معه أو ممثل (Metabolite) أو متبقيات (Residues) فى إحدى مكونات النظام البيئي كالمياه بأنواعها والتربة والزرعات والهواء والكتلة الحية (Biomass) كعينة بيولوجية سواء أكانت حيوانية أو بشرية أو نباتية .

وتتم عملية الفصل (Separation) والتي ترجع لاختلاف توزيع (Distribution) ودرجة هجرة (Migration) مكونات المخلوط ككل بين نظلمي أو طورى الفصل وهما :

النظام أو الطور الثابت : ويمثل فى إحدى المواد المنمصة والمتميزة بدقة حجم حبيباتها وبالتالي كبر مساحة سطحها الخارجى فتحجز وتدمص إحدى مكونات المخلوط المراد فصلها عن باقى مخلوط العينة بقوة تسمى بسعة الإدمصاص (Adsorption capacity) بينما تمر المكونات الأخرى للمخلوط بدون إدمصاص مع النظام أو الطور المتحرك حيث تتوقف درجة أو سعة الإدمصاص على قوة ونوعية الشحنات الموزعة على سطح حبيبات مادة الإدمصاص فمستحق الفحم ذو الروابط الزوجية يجذب إليه الجزيئات الغير مستقطبة وهو ما يعزى إليه قوة إدمصاص الجزيئات المستقطبة مثل كبريتيد الهيدروجين .

النظام أو الطور المتحرك :والذى يدفع أمامه جزيئات المكون أو المكونات التى لم تدمص على حبيبات مادة الإدمصاص .

ويقسم الكروماتوجرافى عموماً على أساس القوى المؤثرة على الجزيء مثل قوة الشد وقوة المقاومة إلى :

١-كروماتوجرافى التجزيء (Partition chromatography) :

وهنا يتم فصل مكونات المخلوط بين مذيبين لا يمتزجان معاً حيث يذوب إحدى المكونين فى مذيب ويذوب المركب الآخر فى المذيب الثانى وهو ما يسمى بكروماتوجرافى التجزيء السائل (Liquid Partition chromatography)

٢-كروماتوجرافى الإلصصاص (Adsorption chromatography) :
 حيث يخضع فصل مكونات المخلوط لقوة إلمصاص جزيئاته على
 جزيئات المادة المدمصة وهو ما يسمى بالأعمدة الكروماتوجرافية (Column
 chromatography) .

٣-التبادل الأيونى (Ione exchange) :
 وهو إما :
 ٣-١-تبادل أيونى موجب (Cation exchange) : حيث يحمل سطح حبيبات
 المدمصة :مبادل شحنة سالبة و تدمص على سطحها أيونات موجبة .



٣-٢-تبادل أيونى سالب (Anion exchange) : حيث يحمل سطح حبيبات مائه
 المدمصة شحنة موجبة و تدمص على سطحها أيونات سالبة .



جدول رقم (٣-١) : أنواع طرق الفصل الكروماتوجرافى تبعاً لنوعية كل
 من الطور الثابت والمتحرك :

الطور الثابت	الطور المتحرك	نوع طريقة الفصل الكروماتوجرافى الناتجة عنها
صلب	سائل	مثل الإلمصاص (الأمتراز) : Liquid Solid: Chromatography التبادل الأيونى (Ione exchange)
سائل	سائل	مثل التجزئى كروماتوجرافى Liquid- liquid Chromatography
صلب	غاز	Gas Solid Chromatography
سائل	غاز	Gas- liquid Chromatography

ويشير الجدول التالى رقم (٣-٢) إلى طبيعة كل من الطور الثابت
 والطور المتحرك فى الأنواع المختلفة للكروماتوجرافى.

جدول رقم (٣-٢) : أنواع الكروماتوجرافي تبعا لنوع طورى الفصل

نوع الكروماتوجرافى الطور	كروماتوجراف فى التجزئة بالصود	كروماتوجرافى التجزئة بالورق	كروماتوجرافى التفريد بالطبقة الرقيقة	كروماتوجرافى غزى	كروماتوجرافى غزى سائل	إلكترو-فورييمس
طور ثابت	دعامة صلبة: مادة إمتصاص معايدة كروماتوجراف أية	دعامة صلبة: حيث تكون مادة الإمتصاص فى صورة ورقى سليلوز ذو درجات مساوية ونقوة مختلفة	دعامة صلبة: حيث تكون مادة الإمتصاص فى صورة مفردة على لوح زجاج أو أنواع من البلاستيك وبمسك مختلف تبعا للطريقة	دعامة صلبة: حيث تكون مادة الإمتصاص معايدة كروماتوجرافية زجاجية أو مسننية وبشكل مختلف حسب تصميم الجهاز ويطلقون مختلفا	دعامة صلبة : مادة الإمتصاص تعامل قبل تعاليتها بأنظمة سائلة غالبا ما تكون مركبات سيليكون فتحاط الحبيبة بفيلم رقيق منه وتصل وحدة مستقلة	حيث تشكل المادة المنصبة بشكل أوعية أو رقائى حسب نوعية الجهاز
طور متحرك	مذيب سائل أو مخلوط من عدة مذيبات مختلفة يعطى نمب مختلفة القطبية يعطى نمب مختلفة من القطبية ينساب خلال جزيئات المادة المنصبة بداخل الصود من أعلى لأسفل	مذيب سائل أو مخلوط من عدة مذيبات مختلفة يعطى نمب مختلفة القطبية يتحرك من أسفل لأعلى بالخاصة الشعرية و القوى السطحية ضد الجاذبية الأرضية أو من أعلى لأسفل مع الجاذبية	مذيب سائل أو مخلوط من عدة مذيبات مختلفة يعطى نمب مختلفة من القطبية يتحرك السائل بالخاصة الشعرية لطبقة الإمتصاص المفردة على الأنواع الفزجالية من أعلى لأسفل	غزى يتدفق أو ينفع خلال الأعمدة وحدة جدران الأعمدة	غزى يتدفق أو ينفع خلال الأعمدة وحدة جدرانها	تحدث هجرة للمكونات بمساعدة سائل وتيار كهرومى

كما يوضح الجدول التالى (٣-٣) أهم طرق الفصل المستخدمة لفصل خليط من مكونات أو مبيقات السموم وأساميات الفصل التى بنى عليها فكرة هذه الطريقة

جدول رقم (٣-٣): طرق الفصل المستخدمة وأساس فكرة طريقة الفصل

الطريقة	بني فكرة الفصل بالطريقة على أساس
الترسيب	اختلاف مكونات المخلوط في معدل الذوبان .
الترسيب الكهربى	اختلاف مكونات المخلوط في شحناتها الكهربائية فتتفصل عند أقطاب كهربية؛ كاثود أنود
الترشيح	اختلاف مكونات المخلوط في حجم حبيبات كل مكون وهنا تختلف حجم ثقوب آداة الترشيح تبعاً لمدى أحجام حبيبات مكونات المخلوط .
الدياليس	اختلاف مكونات المخلوط على الانتشار الغشائى للمكون المرغوب لفصله من المخلوط بقتضاره غشائياً من خلال غشاء معين
التقطير	اختلاف مكونات المخلوط في معدل التطاير .
التصاى	اختلاف مكونات المخلوط في الضغط البخارى .
الامتصاص	اختلاف مكونات المخلوط معدل ذوبان المكون المطلوب بين طورى فصل .
البابورة	اختلاف مكونات المخلوط معدل ذوبان مكون ما عند درجة حرارة أقل أو أعلى
التعويم	اختلاف مكونات فى معدل الكثافة بين المكون المفصول عن باقى المكونات .
كروماتوجرافى التجزئة:	
بالسود	اختلاف مكونات حيث يتم توزيع المكون (المذاب) بين طورى فصل (صلب وسائل) حيث يتم توزيع المكون (المذاب) بين طوى فصل (ورقى - سائل) .
بالورق	حيث يتم توزيع المكون (المذاب) بين طوى فصل نمادة أدمصاص يتم فردها على شرائح بلاستيك أو زجاج بصورة طبقة (فيلم رقيق) مع الطور السائل .
بالتفريد بالطبقة الرقيقة	
بالتبادل الأيونى	اختلاف أدمصاصها على مبدل كاتيونى أو أنيونى ثم يتم بعد ذلك نزع المادة المرغوبة بمنظب معين .
بالكروماتوجرافى الغازى	اختلاف فى معدل انتشارها بين طورين أحدهما صلب (مادة الأدمصاص بالسود) والآخر غازى (كروماتوجرافى الغازى) .
بالكروماتوجرافى المسائل	اختلاف فى معدل انتشار بين طورين أحدهما صلب وتغطى حبيباته بمادة مثله كمركب السيكلون والآخر غازى (كروماتوجرافى الغازى المسائل) .
الأيكتروفوريسيس	اختلاف فى شحناتها حيث تفصل المكونات على جيل (عمود - رقائق) بمساعدة التيار الكهربى لسرعة الفصل .
إستشراد كهربى	

- وبعد هذا الأستعراض المبسط للطرق المختلفة لفصل الكروماتوجرافى سوف يتم تناول هذه الطرق وتطبيقاتها العملية فى فصل السموم والملوثات البيئية يشىء من التفاصيل سواء أكان :
- كروماتوجرافى التجزئة بالعمود .
 - كروماتوجرافى التجزئة بالورق .
 - كروماتوجرافى التفريد بالطبقة الرقيقة .
 - كروماتوجرافى الحمل الكهربى .
 - كروماتوجرافى الغازى .
 - كروماتوجرافى الغازى السائل .
 - كروماتوجرافى السائل فائق الاداء .

١-كروماتوجرافى الأعمدة (Column Chromatography)

إحدى طرق الكروماتوجرافى السابقة لفصل ملوث ما من مخلوط لعدة مكونات متداخلة فى العينة المأخوذة حيث يكون الفصل فى صورة مناطق منفصلة (Zones) على ملءة الإنمصااص التى تمتلك درجة معينة من القطيية والمعبأ بها العمود والتى لها قدرة على مسك متبقيات المركب وكذا المواد المتداخلة حيث يتركز كل مكون تبعا لشحنه وقطييته ووزنة الجزيئى عند مرور جزيئاته بين نظامى الفصل :

- الطور الثابت (Stationary : Immobile phase) : وهى مادة الإنمصااص التى تم حشو العمود بها وبطريقة منتظمة ومتجانسة .
- الطور المتحرك (Un-Stationary : Mobile phase) : سواء أكان منيب مناسب أو مخلوط من عدة منيبات تختلف فى درجة قطييتها والذى يطلق عليه مخلوط الإزاحة (Eluting mixture) حيث يقوم بإزاحة المركب المتمركز بمنطقة معينة فعندما ينساب ويمر الوسط المتحرك خلال حبيبات الوسط الثابت فى خطوات كونتورية (Differential contour current) .
- تتوزع جزيئات كل مكون على حدة بين النظامين تبعا لقوة التميز الخاصة بالإنمصااص (Differential manner) .

وعند ملاصقة جزيئات المكون لسطح مادة الإمتصاص تبدأ فى التمييز وتمر من المحلول لسطح مادة الإمتصاص وتبقى فترة زمنية طويلة أو قصيرة تبعاً لقوة إمتصاصها حيث يتقدم المذيب حاملاً معه جزيئات المكون فتربط بطبقة جديدة من مادة الإمتصاص لم تشغل من قبل (Unoccupied layer) ويلاحظ أنه بزيادة تركيز المكون الممتص على سطح مادة الإمتصاص فإن المحلول يصبح كاره أو طارد للإمتصاص حيث تحدث فى نفس الوقت عملية عكسية وهى اللا إمتصاص (Desorption) حيث يهرب بعض جزيئات المكون من على سطح مادة الإمتصاص للطور المتحرك مرة أخرى وتكمص جزيئات أخرى مكانها وهكذا حتى تنشأ حالة اتزان عكسية (Reversible equilibrium) بين الطور المتحرك والثابت .

ويلاحظ أن المذيبات المستخدمة فى هذا النظام أما :

□ مذيبات قطبية (Polar solvents) : وتستخدم مع مادة إمتصاص غير قطبية وذلك لفصل المكونات الغير قطبية . ومن أمثلة مواد الإمتصاص الغير قطبية كبريتات الكالسيوم وسليكات الكالسيوم وتراب فولر .

□ مذيبات غير قطبية (Non-Polar solvents) : وتستخدم مع مادة إمتصاص قطبية لفصل المركبات القطبية . ومن أمثلة مواد الإمتصاص القطبية أكسيد الألومنيوم وأكسيد المغنسيوم وحمض السليسيك والفحم .

وقد يدمص على الوسيط الثابت : مادة الحشو كالملايت والسباجيل والفلورسيل والميلولوز والتراب الكفري سائل يكون بمثابة حامل (Carrier) مثل حمض السليسيك و (Kipselgm)

أيضاً قد يبلل العمود قبل إستخدامه (Pre wet) وهنا يصبح كحامل مستقطب ويحدث الفصل بين جزيئات الماء المستقطبة والمرتبطة بمادة الإمتصاص وبين المذيب المتدفق وهى تسمى الطريقة بطريقة التجزيء الكروماتوجرافى سائل — سائل (Liquid-liquid chromatography) .

ميكانيزية هجرة المكون على العمود (Migration mechanism) :

عند النظر لحركة جزيء مركب خلال حبيبات مادة الإمتصاص المعبأ بها عمود كروماتوجرافى نجد أنه فى لحظة معينة تكون ثابت فى مكانة على مادة الإمتصاص فى لحظة أو وقت لاحق يكون متحرك والتغير بين الثبات والحركة سريع :

ففى الفترات الأولى من وقت الإمتصاص (Time of adsorption : T_a) تكون حركة الجزيء لأسفل متوقعة أما بالفترة التى تليها تكون حركة الجزيء مساوية لحركة المذيب (Time of de-sorption : T_d) :

وعليه تكون سرعة هجرة الجزيء (R) :

$$V_m + K V_s / V_m = C_m V_m + C_s V_s / C_m V_m = t_d + t_a / t_d = (R)$$

ونلك لأن $C_m / C_s = K$

حيث أن : R : قيمة سرعة هجرة الجزيء

K : أيزوثرم الإمتصاص

T_a : قيمة حركة الجزيء

T_d : قيمة حركة الجزيء لأسفل

: C_m

: C_s

: V_m

: V_s

ويلاحظ أن ارتفاع درجة الحرارة يزيد سرعة هجرة الجزيئات فلها علاقة عكسية مع كل من R , K , فتزيد قيمة سرعة هجرة الجزيئات وهذا ما يتضح من التفاعلات الطاردة للحرارة (Exothermic reactions) :

وبما أن أيزوثرم الإمتصاص (K)

$$= \text{[الكمية المنصصة / وحدة الإمتصاص (X_a)] / تركيز المركب بالتظام المتحرك}$$

وعالية يكون معدل السريان (R_f : Rate of flow)

= وزن مادة الإمصصاص بالجسم (V) × سرعة هجرة الجزيئ (R) × حجم المسائل المتحرك (V)

ونجد أن هجرة المكون على العمود له علاقة درجة التفضيل أو الموائمة (Affinity) وهي تمثل قدرة أو علاقة المكون مع مادة الإمصصاص حيث إذا كانت درجة التفصيل للمادة أكثر مع المتوسط الثابت تكون سرعة هذه المادة على العمود أقل من المكونات الأخرى الموجودة بمخلوط العينة والتي تكون درجة التفصيل لها أقل من المادة الأولى وعندما نقول أن درجة التفضيل لمادة ما أكبر مع أحد النظامين فهذا معناه أن درجة التفضيل لها مع النظام الآخر يكون أقل وإذا كانت درجة التفضيل لها متساوية مع الوسطين نجد أنه في النهاية تكون هذه المادة في منتصف العمود .

وتقاس درجة التفضيل لمركب ما من المعادلة التالية من خلال معامل التوزيع :

معامل التوزيع (K_d : Distribution Coefficient)

= تركيز المكون بالنظام المتحرك ÷ تركيز المكون في النظام الثابت .

أما معامل التوزيع الفعال (B : Active Distribution Coefficient)

= تركيز المكون الكلي بالنظام المتحرك ÷ تركيز المكون الكلي في النظام الثابت

عند تساوى الحجم فإن قيمة $K_d = B$:

$$V_s / V_m = K_d = B$$

□ فإذا كانت قيمة $K_d = 1$ فإن جزيئات المكون تتوزع بالتساوى بين النظامين وتتركز في منتصف العمود .

□ فإذا كانت قيمة $K_d < 1$ فإن جزيئات المكون تتركز معاً وتكون حركتها كبيرة لأسفل .

□ فإذا كانت قيمة $K_d > 1$ فإن جزيئات المكون تتركز معاً وتكون حركتها قليلة في المنتصف العلوى من العمود .

الوضع النسبي لمناطق الانفصال على العمود (Relative positions of zones)

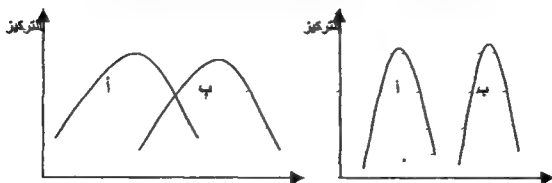
يتأى الوضع النسبي للمناطق المفصولة على العمود بالتركيب الطبيعي والكيميائي لمادة الإنمصاص والمركب المفصول وطبيعة المذيب علاوة على تركيز المركب المراد فصله .

وعموماً يتوقف الوضع النسبي لجزيئات مركب ما بالعمود على :

١- تركيز المكون : فيجب أن يكون التركيز منخفض حتى يتسنى إنتشار جزيئاته (أيوناته) في السائل حتى لا يحدث تتداخل بيئه وبين المكونات الأخرى . فكلما زاد تركيز المكون المراد فصله زادت قوة الإنمصاص حتى حد معين بعده تترك مادة الإنمصاص لزيادة تركيزها عن قدرة سعة (كفاءة) مادة الإنمصاص على الإحتفاظ بهذه الجزيئات وهنا يكون أيزوثرم الأئمصاص محدب (Concave) ويعبر عنه بكمية المكون / وحدة الطول من العمود .

إنّ التركيز النسبي للمركب (Relative concentration)

= تركيز المحلول × طول الطبقة المحل بها .



في حالة التركيز المرتفع يحدث تداخل بين المركبين المفصولين

في حالة التركيز المنخفض لا يحدث تداخل بين المركبين

٢- التركيب الطبيعي والكيميائي للمكون والمتوقعة عليه خاصية الشراهة النسبية للطور الثابت والمتحرك وهو ما له علامة كبيرة بعملية إمتصاص المركب ومن ثم الوضع النسبي لجزيئاته على العمود حيث وجد أن :

٢-١- تزداد قوة إمتصاص الجزيئات على مادة الإمتصاص بزيادة عدد الروابط الزوجية ومجاميع الهيدروكسيل فالمركبات الأكثر أيونية أكثر إمتصاص .

٢-٢- المركبات العضوية والتي بصورة إسترات أكبر إمتصاصاً عن الهيدروكربونات وفي نفس الوقت فالإسترات أقل من الصورة الألهيدية والكتونية والأخيران أقل إمتصاصاً عن كحولاتهما المناظرة .

٢-٣- المركبات الحمضية أو القاعدية أكثر إمتصاصاً عن المركبات القينولية والهالوجينية .

٢-٤- المركبات الهالوجينية والإسترية أكثر من الهيدروكربونات الغير مشبعة إمتصاصاً .

٢-٥- المركبات ذات الوزن الجزيئي العالي يكون إمتصاصها غير عكس مع الفحم لوجود عدد كبير من نقط التلامس ويمكن تقليل شدة إمتصاصها أي تصبح عكسية بخلطها بمواد خاملة ضعيفة كالتراب الكفري .

٣- التركيب الطبيعي والكيميائي لمادة حشو العمود من حيث حجم حبيباتها ومدى تجانسها ، وكذلك يجب وأن يكون الحشو متجانس ليعطي نتائج جيدة مطمئنة :

- فأكسيد الماغنسيوم: قوة إمتصاصه عالية للمركبات الغير مشبعة ومنخفضة للمركبات المحتوية على مجاميع هيدروكسيل .
- السيليت (Cellite) : قوة إمتصاصه عالية للمركبات المحتوية على مجاميع هيدروكسيل عن المحتوية على روابط زوجية .
- أما الفحم (Charcoal) : قوة إمتصاصه عالية للمركبات الغير مشبعة
- الفلوريسيل (Florisil) : قوة إمتصاصه عالية للمركبات الإسترية والإيثرية .

٤-نوع وطبيعة وقطبية المذيب المتحرك :
والذى لا بد وأن يذيب كل جزيئات المكون المراد فصله وبدرجة جيدة
وليست زائدة حيث أنه إذا زادت درجة الذوبان فلا يحدث إدمصاص
ديناميكي كما يكون سرعة الإحلال بالعمود منخفضة بعض الشيء وهذا
يؤدى بدوره الى حدوث إنتشار للمكون فى المناطق المفصولة .

٥-سرعة المذيب خلال العمود :
يجب وان تكون سرعة المذيب خلال العمود منخفضة بعض الشيء
للحصول على فصل جيد نتيجة لزيادة قوة الإدمصاص .

٦-حجم المذيب المستخدم للإزاحة :
قد وجد أنه كلما زاد حجم المذيب كلما زاد إدمصاص المركب
الأقوى حيث يحل محل المركب الأضعف إدمصاصاً على العمود وهنا
يتحول الاختلاف البسيط فى قيمة (K_d) لإختلاف كبير فى معدل الحركة مما
يؤدى الى حدوث شراهة نسبية للإدمصاص حيث يتنافس كل من المذيب
ومادة الإدمصاص على المكون .

٧-درجة الحرارة :
قد وجد أن ارتفاع درجة الحرارة يزيد من سرعة هجرة الجزيئات
حيث أن لها علاقة مع كل من أيزوثرم الإدمصاص (K) ومعدل السريران
(R_f)

حشو أو تعبئة العمود (Column packing):

يكون عمود الكروماتوجرافى الزجاجى الشائع الإستخدام بطول ٣٠٠
مللم وقطر داخلى (Internal diameter : ID) ٢٢-٢٤ مللم ومزود بصنبور
سفلى .

حيث يتم غسل العمود جيداً بالماء والصابون ثم بالأسيتون والتجفيف ثم
بعد ذلك يتم وضع وسادة بمثابة سدادة (Plug) من الصوف الزجاجى

(Glass wool) حتى لا تتسرب مادة التعبئة من خلال فتحة الصنبور السفلية و ذلك أثناء سريان المذيب .

يتم حشو أو تعبئة العمود بمادة الإمتصاص سواء أكانت قطبية أو غير قطبية أو خليط منهما وينسب متفاوتة للحصول على درجة القطبية المرغوبة تبعاً لنوع المكون المراد فصله عن باقى مكونات الخليط بإحدى الطرق التالية :

▪ حشو رطب (Wet packing) : وتمتاز طريقة الحشو الرطب بجودة التوزيع والتجانس لمادة الإمتصاص بداخل العمود فيعطى بدوره معدل سريان منتظم للنظام المتحرك وتتم بإحدى الطريقتين التاليتين :

طريقة Sprinkling method : فيعد وضع ومادة الصوف الزجاجى بقاعدة العمود وقل الصنبور يسكب نظام الفصل المتحرك ويسمح لفقاع الهواء بالخروج ثم توضع مادة الحشو داخل العمود فتتسبب من جزيئات المذيب تدريجياً حتى الإرتفاع المطلوب وهنا يتم فتح الصنبور ويسكب المذيب فتترتب حبيبات مادة الإمتصاص جيداً .

طريقة Sulury method : وهنا يتم خلط مادة الإمتصاص مع المذيب المتحرك المطور (Developing) فيصبح بصورة عجينة سائلة ثم يعبأ بها العمود للإرتفاع المطلوب فتتسبب بفعل الجاذبية الأرضية ويتم إنزال ما يعلق بالجدران من تكتلات لمادة الإمتصاص بواسطة قضيب زجاجى وبعد فترة يتم فتح الصنبور لصرف المذيب .

▪ حشو جاف (Dry packing) : وتصلح هذه الطريقة خاصة مع مواء الإمتصاص ذات الحبيبات الكبيرة الحجم تسمى أكاسيد الألومنيوم فيتم إضافها على دفعات مع الخطب : التريبط (Tapping) على جدران العمود بقطعة كارتون أو خشب صغيرة لإنظام توزيع الحشو الجديد حتى لا تظهر جيوب أو فراغات أو شقوق .

أما في حالة مواد الإدمصاص ذات أحجام الحبيبات الدقيقة كالتراب الكفري أو كربونات الكالسيوم فتضاف على دفعات مع الهز فقط (Shaking).

تهيئة العمود (Column conditioning) :

تتم التهيئة لبعض الأعمدة من خلال إعادة تنشيطها (Reactivation) بعد ملئها بمادة الإدمصاص حيث يوضع العمود في وضع رأسي مع فتح الصنبور داخل فرن على درجة 120°C / ٢٤ ساعة كما في حاله أعمدة الفلورسيل وذلك بغرض طرد أى مواد سبق إدمصاصها أثناء الحشو وبإنتهاء فترة التنشيط توضع زجاجة ساعة أو قطعة من ورق الألومنيوم على الفوهة العليا ثم يقف الصنبور ويخرج العمود من الفرن ويترك بجو المعمل حتى يبرد .

وفي بعض الأحوال الأخرى قد تتم التهيئة لبعض الأعمدة من خلال إزالة أو تقليل النشاط السطحي لحبيبات مادة التعبئة (Deactivated) وقد يضطر إلي تغيير درجة قطبيته بإضافة قليل من الماء الى العمود .

وفي كل الأحوال يتم تبليل العمود (Prewetting) قبل وضع أو سكب العينة المستخلصة لفصل مكوناتها حيث يستخدم المذيب المناسب ويسمح له بالسريان خلال العمود وقبل نزول أخر قطرة من المذيب المستخدم وقبل إنكشاف سطح مادة الإدمصاص بالعمود أي قبل إنحمار سطح المذيب عن سطح مادة الإدمصاص يتم قفل الصنبور لحين وضع العينة مجال الفضل والتقدير ولهذا يفضل عندما يكون ارتفاع المذيب ٢م على قمة مادة الإدمصاص وذلك لمنع حدوث تشققات (Cracking) أو فجوات (Gaps) داخل العمود مما تؤثر على نظام الإزاحة المستخدم (Eluting pattern).

وفي هذه الحالة نجد أن كل حبيبة من مادة الإدمصاص وما يحيط بها من فيلم رقيق من المذيب المستخدم في التبليل يعمل معا كوحدة إدمصاص منفردة (Single batch adsorbent unite) .

ويعتمد الفصل في العمود على :

- طبيعة ونوع مادة الإنمصاص من حيث نوعها ودرجة نعومتها فكلما زادت درجة نعومتها زاد مساحة مسطحها الخارجي الحادث عليه الأنمصاص ودرجة قطبيتها .

- طبيعة ونوع وكمية المذيب المستخدم : ولابد أن يذوب المذيب المستخدم المكون المراد فصله وبدرجة معتدلة فإذا زادت نسبة الذوبان فلا يحدث بها تفاعل ولا يحدث الإنمصاص الديناميكي . كما يجب وأن تكون سرعة المذيب خلال العمود منخفضة بعض الشيء ليعطى فصل جيد كما يجب وألا تكون سرعته منخفضة جداً فيحدث مع ذلك انتشار للمكون في المناطق المفصولة .

- أبعاد العمود (Column dimensions) : فزيادة طول العمود تؤدي لزيادة الفصل العالي فالعمود يمكن تخيله نظرياً بأنه يتكون من عدة طبقات نظرية (Theoretical plates) وكلما زاد عددها كلما زادت كفاءة الفصل في نفس الوقت تقل حركة المذيب ، كذلك كلما قل القطر الداخلي للعمود كلما زادت كفاءته في فصل المكونات .

- طبيعة ونوعية وكمية (تركيز) المكون المراد فصله فيجب وأن ينتشر بصورة جزيئية أو أيونية في سائل الإستخلاص ويجب وأن يكون تركيزه منخفض حتى لا يحدث تداخل بين المكون والمكونات الأخرى المراد إستبعادها .

- نوع وطبيعة مادة الحشو وحجم حبيباتها ومدى تجانسها حيث يجب وأن تكون في مدى ضيق من حجم الحبيبات .

- تجانس الحشو (Packing uniformity) : فالعمود الغير متجانس في درجة إنتظام حشوه يعطي نتائج سريعة خاطئة غير منتظمة .

ويقسم التحليل الكروماتوجرافي بالأعمدة إلى عدة أقسام تبعاً لقوة وكمية وطريقة إضافة المذاب إلى الطور المتحرك :

١ - تحليل قمى (Frontal column chromatography) :

فعند سكب مخلوط مكون من ثلاث مركبات (١م ، ٢م ، ٣م) مع كمية كبيرة من المذيب : المزاح (Eluent) دفعة واحدة خلال العمود تتفصل المركبات الثلاثة تبعاً لقوة إدمصاص كل منهم فالأقوى يدمص بمادة الحشو ويتبعه المركب الثانى (الأقل) فالثالث (الأقل) وهكذا .

وعند غسيل العمود بنفس المذيب أي غسيل الطبقات الثلاث للثلاث مركبات و إستقبال المترشح من العمود على دفعات كل دفعة فى أنبوبة منفصلة وعلى فترات متعاقبة ثم يقاس تركيز كل مركب بكل أنبوبة نحصل على منحنى يسمى Stepwise diagram حيث نجد أن الحجم :

V1 يحتوى على المركب ١م فقط وبصورة نقية لتركه العمود نتيجة قلة إدمصاصه بمادة الحشو .

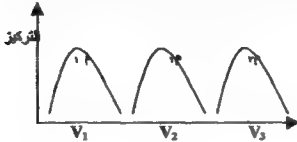
V2 يحتوى على المركب ٢م وبقياً من المركب ١م .

V3 يحتوى على المركب ٣م وبقياً من المركب ٢م ، ١م .

٣م			١م
٢م		١م	٢م
١م	١م	٢م	٣م
	V ₁	V ₂	V ₃

٢- تحليل بالإزاحة (Elution column chromatography):

ف عند سكب مخلوط مكون من ثلاث مركبات (١م ، ٢م ، ٣م) مع كمية صغيرة من مذيب الإزاحة خلال العمود . ثم تضاف بعد ذلك دفعات متتالية كمذيب مطور (Developer) وربما يكون هذا المذيب قوى لكنه أقل من قوة أدمصاص المركب فنجد أن المركب ١ يمر خلال العمود في صورة طبقات منفصلة وبسرعة تختلف باختلاف قوة إدمصاصه بالعمود ويأخذ شكل قمم منحنيات (Peaks) وعند تمثيله بيانياً يلاحظ وجود ذيل (Tail) أى أن الفصل غير كامل .



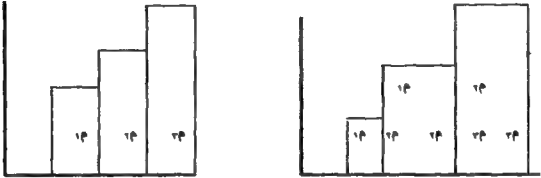
لذا يجب عمل نظام إزاحة متدرج (Gradient elution) من خلال الفصل بمذيب يذيب المكون ١م جيداً ثم يستقبل هذا المترشح (V_1) نجد أنه يحتوى على المركب ١م فقط وهكذا وباستخدام مذيب آخر يناسب المركب الثانى فقط وآخر يناسب المركب الثالث . أى تستخدم مذيبات تتنافس مع قوة الإدمصاص فى إزاحة المركب .

٣- التحليل بالإحلال (Displacement chromatography):

وهنا يكون المذيب المستخدم "محلى" (Displacer) نشط جداً ولذا قوة إدمصاص عالية جداً وأعلى من قوة إدمصاص مادة الإدمصاص على شد وجذب جزيئات المركب فيحل محلها ويطردها خارج العمود أى أن المذيب يتنافس بدون حد فاصل مما يؤدي لتداخلهما فى منطقة مختلطة (Mixed zone) وهو ما يعيب هذه الطريقة ولهذا النوع من الإحلال صورتين :

٣-١- إحلل حامل (Carrier displacement) :

ويستخدم للتغلب على ظاهرة المنطقة المختلطة فتستخدم مادة إيمصاص لها قوة إيمصاص وسطية فتعمل على وجود فواصل (Interposition mats) فتبتعد الطبقات عن بعضها فيسهل فصل كل طبقة (مركب) على حدة .



التحليل بالإحلال في وجود حامل

التحليل بالإحلال في عدم وجود حامل

٣-٢- إحلل تدريجي (Gradient displacement) :

ويستخدم لتقليل الترتيل في الفصل بالإزاحة حيث تزداد قوة المذيب المزيج تدريجياً بزيادة الكمية المضافة مما يؤدي لظهور الطبقات وكل منها في صورة منضغطة (Compact zones) أي بدلا من الإضافة في خطوة واحدة كما سبق تتم بإضافة تدريجية مستمرة من المذيب المزيج .

مواد الإيمصاص (Adsorbent materials) :

تتميز المواد المستخدمة في الإيمصاص (المواد المدمصة) والمستخدمة كطور ثابت بالخصائص التالية :

- عدم الذوبان في نظام مذيبات الطور المتحرك
- وعدم تفاعلها كيميائياً مع المركبات التي تدمصها فلا تتفاعل كما يحدث عند فصل الكلوريتين على سطح الألومينا فينفرد منه دفعة كاروتين بيتا و جاما .

- تفضل مواد الإدمصاص التي تفصل عليها جزيئات المركب فى صورة طبقات ملونة مميزة .
- تعتمد زيادة سعة إدمصاصها (Adsorbent capacity) على مساحة سطح حبيباتها والذي بدوره يعتمد على دقة أو نعومة حبيباتها فكلما زادت درجة نعومة حبيباتها كلما زاد عددها فى وحدة الوزن وبالتالي زادت مساحة سطحها الخارجى المدمص .

كما تتميز مواد الإدمصاص تبعاً للمجموعة الدالة السطحية (قوة الإدمصاص) إلى :

- مواد أدمصاص قوية (Strong Adsorbent) مثل سيليكات الماغنسيوم > أكسيد الألومينا > الفحم > أكسيد الماغنسيوم > فولر .
- مواد إدمصاص متوسطة (Median Adsorbent) مثل كربونات الكالسيوم > فوسفات الكالسيوم > هيدروكسيد المنجنيز > هيدروكسيد الكالسيوم .
- مواد أدمصاص ضعيفة (Waked Adsorbent) كالسكروز > النشا > التلك > كربونات الصوديوم .

أما من جهة تقسيم مواد الإدمصاص كيميائياً فتقسم إلى :

- أحماض وقواعد وأميدات ذات قوة إدمصاص عالية .
- كحولات وفينولات وأمينات وذات قوة إدمصاص عالية وأقل من السابقة .
- ألدهيدات وكيتونات ذات قوة إدمصاص متوسطة .
- إسترات وهالوجينات ذات قوة إدمصاص متوسطة وأقل من السابقة .
- هيدروكربونات غير مشبعة وذات قوة إدمصاص منخفضة
- هيدروكربونات مشبعة وذات قوة إدمصاص منخفضة وأقل من سابقتها .

كما تقسم مواد الإنمصاص من حيث منشأها إلى :

• مواد عضوية (Organic adsorbent) :

مثل نشا البطاطس والسليلوز المنقى (Purified cellulose) و بعض بقايا التربة العضوية . وهي مواد إنمصاص طبيعية ومفيدة في الإستخدام إذا ما كان المطلوب هو إنمصاص كذلك يعد ورق الترشح والفحم من المواد الجيدة فيعمل السليلوز كدعامة للماء (وسط ثابت) والمسوك في حبيبات السليلوز حيث يمتصه من الهواء الجوى المحيط

• مواد غير عضوية (Inorganic adsorbent) :

ومن أمثلة هذه المركبات السيليكات (Silicate) و أكسيد الماغنسيوم (MgO) الميكرونى (الماغنيسيا) وهيدروكسيد الكالسيوم وكربونات الباريوم والكالسيوم المغنسيوم ، جدول رقم (٣-٤) :

جدول رقم (٣-٤) : بعض مواد الإنمصاص الشائعة وميكانيكية عملها والمركبات التى تنمص عليها :

مادة إنمصاص	الميكانيكية	المركبات المنمصة عليها
سيليكات جيل	إنمصاص	ويلزم عمل تنشيط لها قبل الإستخدام وعموما تستخدم مع المركبات الهيدروفوبية: الليوفيلية مثل: هيدروكربونات-ليبيدات-فلوريدات-أحماض أمينية-كحولات-أفلاتوكسينات-فيتامينات-مبيدات-قلويدات ويستخدم الطور المتحرك مبيبات عضوية ويلزم لتطوير ١٠سم/٢٠-٤٥ د
أكسيد ألومنيوم	إنمصاص	ليبيدات-أمينات-كحولات-إسترويدات-قلويدات-مبيدات-أفلاتوكسينات
سيليكات مقصوص	إنمصاص	ليبيدات-قلويدات-إسترويدات-مبيدات
سليلوز	تجزئ	ويستخدم مع المواد الهيدروفيلية العضوية والغير عضوية القطبية ويستخدم معها أطوار متحركة عضوية مشبعة بالماء أو المنظفات ولايلزم تنشيطها ويلزم لتطوير ١٠سم/٦٠-٩٠ د وتستخدم مع : أحماض كربوكسيلية وأمينية ودهنية-كربوهيدرات-كحولات .
سليلوز PEI	تبادل أيوني	أحماض نووية-نيوكليوتيدات-بيورينات-بريمينات
سيليكات جيل RP	طور عكسي	أحماض دهنية-هورمونات-إسترويدات-كاروتينات-فيتامينات والطور المتحرك معها يكون محاليل هيدروفوبية

شحنة المادة المدمصة (Adsorbent charge) :

تستخدم المواد المدمصة فى إزالة الجزيئات المبعثرة للمواد من المحلول وأيضاً لإزالة المواد للغروية المبعثرة كالجزيئات ذات الحجم الكبير ويظهر من هذه المعاملات أن كثير من المواد المدمصة فى محاليلها المائية أو المواد المتأينة تأخذ شحنة مميزة :

• جزيئات مشحونة بشحنة موجبة فى الماء (Positive charge particles in water)

كالألومنيا والهيدروكسيدات والبروتينات والإينوسول القاعدي وأكاسيد المعادن والصبغات القاعدية (Basic dye stuffs) و البرومين .

• جزيئات مشحونة بشحنة سالبة فى الماء (Negative charge particles in water)

كالكاولينيت (Kaolinite) والزياليت (Zealite) والبيوتانيت (Butanites) والقطن والفحم والآجار والسلفويدات المعدنية وأحماض الإينوسول والصبغات الحامضية وزجاج السيلكا .

أمثلة لبعض أعمدة الكروماتوجرافى الشائعة الاستخدام :

١- عمود الألومنيا : أكسيد الألومنيا (Alumina column) :
تتميز أكسيد الألومنيا بطبيعة قاعدية وترجع قوة إدمصاصه إلى حدوث نوعين من الإدمصاص على حبيباته وهما :
• إدمصاص حقيقى (غير قطبي) :
حيث ترتبط ذرات المكونات الغير قطبية بسطح حبيباتها بروابط هيدروجينية وقوي فان در فالس .

• إدمصاص غير حقيقى (قطبي) :
حيث يحتوى أكسيد الألومنيوم على كاتيونات صوديوم تلعب دورها كمبادل كاتيوني ويمكن زيادة هذه الخاصية بغسلها بهيدروكسيد الصوديوم وهنا يكون سطحها فى صورة $(AlO Na)$

أو تستخدم كمبادل أنيوني عند عجنها بالماء ثم تعامل بحمض الهيدروكلوريك ٢٠ عياري ثم تغسل عدة مرات بالماء المقطر وهنا تكون صورتها ($AlCl$) .

وعليه فعند فصل مركب قاعدي عليها تحدث التفاعلات التالية :
إمصصاص حقيقي : نتيجة قلة المكونات الجزيئية الأيونية والكاتيونية أي إمصصاص جزيئي .



إذا تعد الألومنيا المتعادلة مادة إمصصاص أمفوتيرية (Amphoteric) تلعب كالكثيون أو كالأنيون ولكن إحتوائها علي صفات حامضية حقيقة يتوقع لها أن تكون كمبادل كاتيوني .

وتتربك من ٩٢ % أكسيد ألومنيوم و ١ % أكسيد صوديوم و ٠,١ % أكسيد حديدك و ٠,١ % أكسيد تيتام (TiO_2) وقد يحتوي علي كربونات أو بيكربونات صوديوم ولهذا يلزم الحذر في إختيار المركبات المراد فصلها عليه لأنه قد يؤدي لتحطم وإنهيار جزيئاتها أو يؤدي إلي إعادة وضع ترتيب نراتها بالجزيء (Rearrangement) .

وهنا يتم وضع وسادة من الصوف الزجاجي أسفل العمود ثم توضع طبقة من كيرينات الصوديوم اللامائية (Anhydrous sodium sulfate) تطوها بإرتفاع ٤٠-٥٠ ملم لنزع رطوبة المحاليل المراد فصل مكوناتها ثم يتم حشو بواسطة أكسيد الألومنيا والتي تم تنشيطها من قبل بتسخينها لدرجة ٤٥٥-٥٢٨ °م ولا يستحب زيادة درجة الحرارة عن ذلك .

٢- عمود الفحم (Charcoal column)

وهنا تكون طبقة الإنمصااص المعبأ بها العمود عبارة عن الفحم والذي قد يكون :

- فحم سكري (Sugar charcoal) ويحتوي علي ٩٥,٢ % كربون و ٥,٧ % هيدروجين و ٤ % أكسجين .
- فحم عظمي (Bone charcoal) ويحتوي علي ٩,٣ % كربون و ٧٥ % فوسفات كالسيوم و ٥,٢٣ % أكسيد حديدك .

وينقي الفحم المطحون (٣٠٠ مش) ويخلط في وعاء ألومنيوم مع حمض الهيدروكلوريك ليكون عجينة حيث ينفى بلطف أثناء إضافة الحمض ثم يسخن حتي يزال الحمض ويغسل بالماء المقطر عدة مرات من خلال قمع بخثر ثم يجفف ويحرق في معزل عن الهواء (Ignited)

٣- عمود السيليكا (Silica column) :

وهنا تكون طبقة الإنمصااص المعبأ بها العمود هي السيليكا والتي تستخدم في فصل المركبات الهيدروكربونية الأليفاتية والأروماتية والنافثينات والبارافينات خاصة للمركبات القطبية وذلك بعد غسلها بالكحول فنتريد مقدرتها في طرد الرطوبة .

كذلك فتبلل العمود بالأسيتون أو الإيثر يضافي عليها نشاط كبير جدا كذلك فتسخنها إلي درجة ١٠٠-٢٠٠ م° / ٤٠ دقيقة يزيد نشاطها وهنا فإن سعتها الإنمصااصية تعادل حمض السيليسيك .

والسيليكا ذات طبيعة حامضية وغالبا ما تستخدم معها مادة رابطة (Binding agent) مثل كبريتات الكالسيوم خاصة مع السيليكا ذات الحبيبات الكبيرة .

كما قد يضاف إليها بعض أدلة الأشعة فوق بنفسجية (Ultra Violet light indicators : UVL indicators) لإظهار أماكن المواد المصولة بها حيث تكون تحت الأشعة مناطق غير مضيئة .
ومن أمثلة مركبات السيليكا حمض السيليسيك والسيليكا جيل .

٤- عمود السيليت الحامضي (Acid Cellite column) :

وهنا يتم حشو عمود الكروماتوجرافي بمادة السيليت ٥٤٥ بعد طحنها جيدا في هون مع حمض الكبريتيك المدخن (٣٠ ملل حمض / ١٠ جم سيليت) ثم بحمض النيتريك المركز (٣٠ ملل حمض / ١٠ جم سيليت) . ويراعى أن يتم وضع السيليت في العمود علي دفعات مع التريبت علي العمود وكبسها أو دكها بواسطة قضيب زجاجي حتي لا تتكون فراغات بين الحبيبات .

ثم يتم تبلييل العمود باستخدام ١٠ ملل من رابع كلوريد الكربون وقبل إنحسار رابع كلوريد الكربون عن سطح السيليت وظهوره يمكن كبس أو دك سطح الطبقة العلوية بقضيب زجاجي وهنا يضاف ١٠ ملل أخرى من رابع كلوريد الكربون وقبل إنحساره عنها يضاف المركب المراد فصله (إستخلاصه) أو تنقيته .

ويتم إزاحة المكون بإضافة دفعات متتالية (Successive portions) من رابع كلوريد الكربون كل منها ٢٠ ملل ثم يؤخذ المترشح ويذاب في البتروليم إيثر للتحليل .

ويمكن معاملة العمود بالمستخلص الناتج من محلول الإزاحة ٦ % والناتج من عمود الفلورسيل بعد تركيزه للجفاف وإذابته في رابع كلوريد الكربون .

٥- عمود أكسيد الماغنسيوم والسيليت (Mg O - Cellite column) :

وهنا يتم حشو عمود الكروماتوجرافي بمخلوط متساوي من مادتَي أكسيد الماغنسيوم والسيليت (٥ جم من كل منهما) حشوا منتظما وبمساعدة التريبت المنتظم وبالضغط علي سطح الطبقة العلوية بقضيب زجاجي مقلطح الطرف .

ويتم تبلييل العمود بواسطة ٤٠ ملل بتروليم إيثر وقبل إنحساره عن سطح الطبقة العلوية لمادة الحشو يتم إضافة المستخلص المركز (Concentrated extraction) للمكون المراد فصله عن باقي المكونات أو عن الشوائب المتداخلة معه : عملية تنقية (Clean-up) وتجري الإزاحة هنا باستخدام دفعات من البتروليم إيثر (١٠٠ ملل علي دفعات) . أو قد يكون المستخلص المضاف هو مخلوط الإزاحة ١٥ % الناتج من عمود الفلورسيل .

٦- عمود البنتونيت (Bentonite column) :

وهي مجموعة من مواد الإمتصاص التي تعبأ بها الأعمدة ويتوقف سلوكها على حجم حبيباتها وتركيبها وشكلها فبعضها سيليكاتي مثل الكاولينيت (Kaolinite) والزلت (Zeolite) وبعضها يحتوي على أيون الصوديوم والكالسيوم أو البوتاسيوم والمنجنيز والتلك .
وتعد من مواد الإمتصاص الجيدة في فصل بها عدد كبير من صبغات الأزو المكبنة (Sulfonated azo dyes) وذلك باستخدام البيريدين المائي .

٧- عمود التراب الكفري (Diatomaceous column)

وهي مواد إمتصاص طبيعية مثل : Dicalte & , Hyphlo super cel , Filler cel .
speed plus .

ولكونها مادة إمتصاص منخفضة الوزن وخاملة فيمكن إستخدامها كمادة دعامية (Support material) في أنظمة الكروماتوجرافي التجزيئي (Partition chromatography) . وجودها يؤدي إلى تحسين معدل إنسياب المذيب داخل العمود مع سهولة تعبئتها .

٨- عمود الفلورسيل (Florisil column) :

وهنا يتم تعبئة العمود بمادة الفلورسيل وبطبقة إرتفاعها ١٠ سم ويتراوح قطر حبيباتها بين ٦٠-١٠٠ مش . ويتم تنشيط العمود بعد حشوه بوضعه في الفرن على درجة حرارة ١٢٠-١٣٠ م° / ساعة أو تنشيط قبل تعبئة العمود ويفضل وضع طبقة من كبريتات الصوديوم اللامائية بإرتفاع بوصة تقريباً أعلى طبقة الفلورسيل لإمتصاص الرطوبة من العينة كما أنها تحمي طبقة الفلورسيل من فقد نشاطها .

ويتم تهيئة العمود بالحرارة كما سبق في الفرن وصنبور العمود مفتوح وفي وضع رأسي وقبل إخراجها من الفرن يتم وضع زجاجة ساعة على فتحة العليا ثم يقلل الصنبور لعزله عن جو المعمل عندما يخرج من الفرن وترك حتى يبرد في جو المعمل .

وبعد أن يبرد العمود تستكمل تهيئته بتبليبه بالبتروليم إيثر كخطوة تهيئة ثانية ومن هذه اللحظة يراعى ألا يجف العمود وألا ينحصر البتروليم إيثر المضاف للتبليل عن سطح طبقة كبريتات الصوديوم . فإحتسار المنيب عن الطبقة العليا السطحية يؤدي لحدوث تشقق (Cracks) وإنفصال حبيبات الفلورسيل عن بعضها فتتغير نتيجة ذلك سرعة مخلوط الإزاحة فيؤثر بذلك نمط إنموذج الإزاحة (Elution pattern) .

ويلاحظ أن عمود الفلورسيل يختلف ويتميز عن الأعمدة السابقة فيمكن بواسطته فصل وتجزيء العينة إلى ثلاثة قطقات (3-fractions) وذلك من خلال إستخدام ثلاثة مخاليط إزاحة مل منهم يختلف عن الآخر في قطبيته :

□ قبل إنحسار طبقة البتروليم إيثر المستخدمة في التبليل تتم إضافة محلول العينة وقبل إنحصاره يتم إضافة مخلوط الإزاحة الأول ويتكون من ٦ % داي إيثيل إيثر في البتروليم إيثر ويستقبل الراشح في أنبوبة إختبار لإستكمال باقي عمليات التحليل (قد يضاف للوعاء الموضوع فيه مخلوط الإزاحة كمية من كبريتات الصوديوم اللامائية لإمتصاص الرطوبة ، كذلك يضاف ٢ % كحول إيثانول لمنع تكوين البيروكسيدات والتي قد تؤدي لأكسدة بعض أو كل مكونات العينة أو تؤدي لحدوث إنفجارات بالمعمل . كما أنها في نفس الوقت تغير من درجة قطبية مخلوط الإزاحة والذي يؤثر بدوره على نمط الإزاحة ، جدول رقم (٣-٥) كما أن نسبة الكحول هذه تزيد من رطوبة المحلول ولهذا تضاف كبريتات الصوديوم اللامائية) .

□ وقبل إنحسار مخلوط الإزاحة الأول عن سطح الطبقة السطحية للعمود يتم إضافة مخلوط الإزاحة الثاني والمكون من ١٥ % داي إيثيل إيثر في البتروليم إيثر ويستقبل المترشح في أنبوبة إختبار ثانية كما سبق ويستخدم مع العينات المحتوية على نسبة قليلة جدا من الدهون .

□ وقبل إنحصار مخلوط الإزاحة الثاني عن سطح الطبقة السطحية للعمود يتم إضافة مخلوط الإزاحة الثالث والمكون من ٥٠ % داي إيثيل إيثر في البتروليم إيثر ويستقبل المترشح في أنبوبة إختبار ثالثة كما

سبق. ويلاحظ أن مخلوط الإزاحة الثالث لا يستخدم مع العينات المحتوية على نسبة عالية من الدهون .

أي أنه كلما زادت نسبة الداي إيثيل إيثر في مخلوط الإزاحة تزداد نسبة القطبية تدريجياً قطبية مخلوط الإزاحة الثالث أكثر قطبية من مخلوط الإزاحة الثاني والأخير بدوره أكثر قطبية من مخلوط الإزاحة الأول .

ويجب الأخذ في الاعتبار أن نظام الإزاحة لكل مخلوط من مخاليط الإزاحة الثلاثة يختلف في حالة عدم احتوائها على نسبة ٢% كحول أو في حالة إضافة ٢ % أو مضاعفتها ٤% فوجود الكحول يؤدي بزيادة القطبية وبالتالي نمط الإزاحة .

جدول رقم (٣-٥) : نموذج الإزاحة لمخاليط الإزاحة الثلاثة :

المركب	داي إيثيل إيثر خالي من الكحول			داي إيثيل إيثر + ٢% كحول			داي إيثيل إيثر + ٤% كحول		
	%٦	%١٥	%٥٠	%٦	%١٥	%٥٠	%٦	%١٥	%٥٠
هيتكلور	١٠٠	-	-	١٠٠	-	-	١٠٠	-	-
ديلدرين	-	٨٧	١٣	-	١٠٠	-	٧	٩٧	-
إيبوكسيد	-	١٠٠	-	-	١٠٠	-	١٦	٨٤	-
إندرين	-	١٠٠	-	-	١٠٠	-	٣	٩٧	-
ديازينون	-	١٠٠	-	-	١٠٠	-	٢	٩٨	-
ميثيل بارثيون	-	-	١٠٠	-	١٠٠	-	٣	٩٧	-
إيثيل بارثيون	-	١٦	٨٤	-	١٠٠	-	-	-	١٠٠
مالاثيون	-	-	-	-	-	١٠٠	-	-	-

ومن الأهمية بمكان في هذا الصدد عم إستخدام أفران تنشيط مواد الإنمصاص في أغراض عملية أخرى حتى لا تؤدي إلى تلوث مواد

الإمصاص وتكون النتيجة حدوث تداخلات وعدم دقة في النتائج المتحصل عليها .

والجدول التالي رقم (٣-٦) يوضح أمثلة لبعض السموم والملوثات البيئية والتي يمكن فصلها باستخدام مخاليط الإزاحة الثلاثة للداي إيثيل إيثر في البتروليم إيثر علي عمود الفلورسيل ذات مدي من درجة حجم الحبيبات يتراوح بين ٦٠-١٠٠ مش .

جدول رقم (٣-٦) : أمثلة للسموم والملوثات البيئية والتي تم إزاحتها بمخاليط الفصل الثلاثة

الملوث	مخروط الإزاحة الأول	مخروط الإزاحة الثاني	مخروط الإزاحة الثالث
ملوثات هيدروكربونية كلورونية عضوية	كلوردن-أصبكلوردين ألدرين-دلتا هكساكلوريد-ديوكسمي كلور-هبتاكلور- هيبتاكلور-إيبوكسيد هكسا كلورينزين-دلتا ددا-ددا-سركس توكسالفين-بيفينولات عديدة الكلور-بيرثان- باراكلورونيتروفلونول	أرابست-بيولان- كلوروفينولات-كلوروفلم- نيلدرين-إندرين- إندوسلفان(٧٠١)-نوفكس- برولان-تترادايلون- أثيلزين-٤ و ٧-د-٤- (EHE-BOEE-BE-IOE) ٧ و ٤-د-٥- (EHE-BOEE- BE-IBE)	إندوسلفان (٧)- إندوسلفان سلفات - أترازين-سيمالزين-إندرين كحولسي وأكدهيدي- بيومتزين-
ملوثات هيدروكربونية فوسفورية عضوية	بروموفوس إيثيل- إيثيون-كاربوفينثيون- كلور-بريفوس- دايفون- دايكلوروفينثيون- دايملفتون-أيتوفوس- ميركس-فوريت-رونل- ستروين-تيلودرين- زقران-ترايكلورالين	ديأزينون-دايكافينثيون- فنيستروثيون-ميثيل- كاربوفينثيون-ميثيل- بارافينون-إيثيل بارافينون- EPN	أزينفوس إيثيل-أزينفوس ميثيل-فوزالون-مالاثيون- DEF
ملوثات متنوعة	كلورديك-ون- كلوريفينولات-ديلان- ديكلورون-إندوسلفان- فوليت	كلورديكون-كلوريفينولات- بولان-ديكلورون- إندوسلفان-فوليت	

ويجب الأخذ في الاعتبار أنه في حالة التحليل المتعدد لمبيقات السموم (Multi residue analysis) تؤخذ المخاليط الثلاثة معا ثم تركز لإستكمال باقي عمليات التحليل للكشف عن كل المكونات المتواجدة بالعينة موضع البحث. بينما في حالة الكشف عن إحدى المكونات بالعينة فإنه يؤخذ كل مترشح لكل مخلوط علي حدة لإستكمال باقي عمليات التحليل للتأكد من وجود هذا المكون من عدم وجوده .

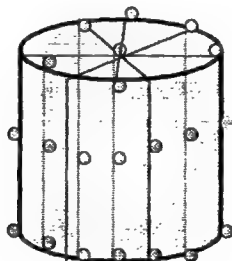
مما سبق يمكن تلخيص طرق التنشيط المختلفة لمواد الإدمصاص والتي تؤدي إلي تحسين الصفات السطحية لمادة الإدمصاص لتلائم وطبيعة المكون أو المكونات المراد فصلها عليها :

- التنشيط بالتسخين كما في حالة عمود الألومنيا وحتى ٢٠٠ °م بينما في حالة السيليكا فتشيط بالتسخين لمدي يتراوح بين ١٨٠-٢٠٠ °م مع تيار بطيء من غاز خامل أما أعمدة الفلورسيل فتسخن في مدي يتراوح بين ١٢٠-١٣٠ °م في حين أعمدة الفحم فتسخن بلطف ثم بشدة ويبرد في مجفف .
- التنشيط بالغسيل بمذيبات خاملة دافئة .
- التنشيط بالغسيل بمذيبات معاد تنشيطها وإزالة المواد المتداخلة معها .
- التنشيط بالأحماض والقواعد كما في حالة أعمدة الألومنيا (كاتيونية-أنيوني) .
- التنشيط بتغير المسطح عن طريق تغطية حبيبات مادة الإدمصاص بمعادن أو أحماض دهنية .

تقييم عمود الفلورسيل (Evaluation of Florisil column) :

تعد خطوة تقييم عمود الفلورسيل إحدى الطرق الهامة الواجب إجرائها قبل إستخدامه للتعرف علي مدي إختلاف أي من صفاته ومميزاته والتي تختلف تبعاً للشركة المنتجة له ولهذا يجب إجراء تقدير لمواصفات نمط أو نظام الإزاحة (Elution pattern) ومعدل الإسترجاع (Rate of recovery) لعدة مركبات شائعة الإستخدام .

ويتم نقل وتداول الفلورسيل (Handle & Transportation) في أكياس بلاستيك كبيرة من البولي إيثيلين داخل عيوات برميلية وبمجرد وصولها للمعمل تؤخذ عينات شعاعية وأعماقية مختلفة كما بالشكل رقم (٣-١) بعدها يجب تفرغها بأواني زجاجية . ويتم خلط هذه العينات وتعبأ بها أعمدة كروماتوجرافية وتنشط على درجة ١٣٠ م / ٦ ساعة وتنتهي كما سبق ثم يضاف إليها مخلوط لعينة معلومة ومدروسة ويجري إستخلاصها بمخاليط الإزاحة الثلاثة كما سبق وتستقبل المترشحات الثلاثة وتبخر لتركيزها كل على حدة بواسطة الكيودرنادانش حتي حجم قدره ٢-٥ مل ثم يستكمل التبخير بإستخدام تيار من النيتروجين حتي يصل الحجم إلي ٠,٥ ملوتحل بإستخدام جهاز الكروماتوجرافي الغازي لتقدير معدل الإسترجاع حتي يتسني إيداء القرار بقبول أو رفض العبوة .



شكل رقم (٣-١): طريقة أخذ عينات الفلورسيل من عيواته الكبيرة للتأكد من مواصفاتها حيث تشير الكرات السوداء لموضع أخذ العينة

ثانياً : الكروماتوجرافي الورقي (Paper Chromatography) :

وهنا تتوزع مكونات العينة أو المستخلص الحيوي بغرض فصل المكونات عن بعضها أو بغرض تنقيتها (Clean - up) من الشوائب التي تحتويها لتقديرها وذلك من خلال إمرارها بين وسطين (الطور الثابت و الطور المتحرك) حيث تتوقف سرعة الفصل علي إختلاف سرعة الهجرة التفاضلية أو التميزية (Differential Migration) لمكونات العينة نتيجة التجزئ المستمر لها بين الوسطين (Continuous partitions) الثابت والمتحرك.

ويمكن القول أن القوي الرئيسية التي تؤثر وتتحكم في هذا النوع من الفصل هي :

- التوزيع التجزئ بين المذيب المتحرك علي طول الورقة والماء الممسوك في السيليلوز .
 - الإنمصاص (الروابط الهيدروجينية وقوي فان در فالس (Van der weals) علي سيليلوز الورقة.
 - التبادل الأيوني علي مجاميع الكربوكسيل أو الهيدروكسيل الخاصة بالسيليلوز الورقي .
- وقد تؤثر أي من هذه القوي منفردة أو مجتمعة علي عملية الفصل وبالتالي علي معدل تحرك كل مكون في المخلوط :

١-الطور الثابت (Stationary : Immobile phase)

وهو ورق سيليلوز نقي (pure cellulose paper) خامل لا يتم بينه وبين مكونات العينة المراد فصلها وتعريفها (أو المستخلص المراد تنقيته) أي تفاعل .

وتختلف نوعية الورق باختلاف عدد الثقوب في البوصة المربعة والتي بناء عليها يأخذ الأرقام مثل واتمان رقم ١ ، ٣ ، ٤ ، ١٥ ، ٢٠ وهو ما يؤثر بدوره علي معدل السريان ولهذا فللورق ثلاثة أنواع تبعاً لمعدل السريان (Rate of Flow : R_f) جدول (٣-٧) :

- ورق بطيء (Slow) : مثل ورق واتمان رقم ٢٠
- ورق متوسط (Medium) : مثل ورق واتمان رقم ١ وهو رقيق وكذلك ورق واتمان رقم 3M وهو سميك
- ورق سريع (Fast) : مثل ورق واتمان رقم ١٥ وهو ورق رقيق وكذلك ورق واتمان رقم ٤ وهو سميك

ويتميز ورق الكروماتوجرافي بطبيعية هيدروفيلية (Hydrophilic) محبة للماء فيمكنه إمتصاص نسبة من الماء (الرطوبة الجوية) بالمعمل تتراوح بين ٢٠-٧٠ % تبعاً لروابط فاين در فالس وبمساعدة الحرارة وتكون نسبة ١٣% ماء تقريباً مرتبطة سطحياً لذا يميل الورق لامتصاص المركبات الأكثر قطبية ويكون مكانها قرب نقطة الأصل دائماً : خط البداية (Start line) بينما تكون المركبات الأقل قطبية قرب خط النهاية (Front line) متحركة مع النظام المتحرك .

وتتركب ورق الكروماتوجرافي كيميائياً من :

- ٩٨-٩٩ % سليولوز نقى
- ٠,٣-٠,١ % سليولوز بيتا
- ٠,٨-٠,٤ % بنتوسان (Pentosan)
- ٠,٠٣٠-٠,٠١٥ % مواد صلبة تنوب بالاثير
- ٠,٠٦٠-٠,٠٠١ % أمونيا
- ٠,٠٦٠-٠,٠٠٨ % مواد غير-عضوية
- < ٠,٠١ % نيتروجين عضوي.

وقد يعامل الوسط الثابت بمعاملات خاصة بأمرار الورق في مذيب أو نظام مذيبي (Solvent system) معين كالسيليكون (Silicone) فيغطي سطحي الورقة به (Coated paper) فتصبح طبقة السيليكون هي الوسط الثابت هناك ثم تجفف بعد معاملتها وتكون وظيفة هذه للطبقة هو تأخير حركة المناطق (Zones) علي الورقة.

وقد يعامل الورق ليصبح ذو طبيعة ليبوفيلية (Lipophylic in nature) أي أقل قطبية عن الورق بدون معالجة .

جدول (٣-٧) : الأنواع المختلفة من ورق الكروماتوجرافي (واتمان) وأهم مواصفاتها:

رقم الورق	وزن م ^٢ ج/م ^٢	سمك الورقة (ملم)	حلمس الورقة	انتشار الدهن د ٧,٥/م ^٢	انتشار المتنب ساعة/40م			صفات أخرى خاصة	قرب نوع معال
1	87	0.16	ناعم	9.0	17	6	15		
2	97	0.18	ناعم	12.5	-	-	-		
3	185	0.38	خش	9.0	16.5	5.5	13.5		
3 (MM)	185	0.33	ناعم	9.0	15.0	5.0	12.5		
4	92	0.20	ناعم	5.0	8.0	3.0	12.5		
17	440	0.80	ناعم	3.0	-	-	7.0		
20	93	0.16	ناعم	25.0	-	-	-		
31(ET)	190	0.33	ناعم	2.5	-	-	-		
40 :Ashless	95	0.21	خش	-	-	-	-	نقاوة عالية	Chroma :2
41	91	0.21	خش	-	-	-	-	نقاوة عالية	" :4
42	100	0.20	خش	-	-	-	-	نقاوة عالية	" :4
52Acid&H	100	0.16	ناعم جدا	-	-	-	-	مقاوم للبال لفترة	" :2
54	93	0.17	ناعم جدا	-	-	-	-	مقاوم للبال لفترة	" :4
Acid & HX Ashless									
540	88	0.14	ناعم جدا	-	-	-	-	نقاوة عالية جدا +	" :2
541	82	0.15	ناعم جدا	-	-	-	-	مقاومة عالية للبال	" :4
542	100	0.15	ناعم جدا	-	-	-	-	" :20

ويجب مراعاة ومعرفة النقاط التالية بورق الكروماتوجرافي مجال الاستخدام :

١- اتجاه الألياف بالورقة :

يجب معرفة اتجاه تصنيع الورقة (اتجاه الألياف) قبل استخدام الورقة في العمل وهي موضحة علي غطاء العلبة من الخارج حيث تكون حركة المتحرك أثناء الفصل أسرع عندما يكون اتجاه الحركة هو اتجاه الألياف وفي

حالة فقد إتجاه الألياف بالورق المستعمل يمكن التعرف عليه من أحد النقاط التالية:

- تقطيع الورق يكون سهل عندما يكون إتجاه القطع هو إتجاه الألياف (إتجاه ماكينة التقطيع) والعكس صحيح.
- عندما تعرض الورقة لبخار الماء أو وضعها علي الماء لتطفو عليه يكون إتجاه إلتوائها هو إتجاه الألياف.
- عند وضع قطرة ماء علي الورقة فإنها تنتشر وتتسرب وتنتشر في شكل بيضاوي ويكون محورها الطولي هو إتجاه الألياف.
- إذا كانت الورقة مستطيلة يكون إتجاه طولها هو إتجاه الألياف ، أما إذا كانت الورقة مربعة فاتجاه السهم علي العبة يكون هو إتجاه الألياف (الأثايب) أو يجري ما سبق لمعرفة الإتجاه.

٢-تمائل الورقة: (Homogeneity) :

فيجب وأن يكون فرخ الورق متجانس تماما وخالي من أي مناطق مميكة أو رقيقة كذلك تساوي كل الثقوب في الحجم والعدد/ بوصة مربعة (holiest & opaque inn clusis) ويمكن اختبارها سريعا بوضعها أمام مصدر ضوئي ساطع والنظر لها.

٣-النقاء (Purity) :

فوجود شوائب بالورق تؤدي لصعوبات في تحديد المناطق الموجودة بها البقع (Masking zones) أو إفسادها أو يحدث تحليل لمتبقيات المركب المفصول خاصة في حالة عدم نقاوة الورق واحتوائه علي ايونات الحديدك (Fe^{3+}) أو النحاسيك (Cu^{2+}) والتي تكون معقد مع الورق عند إضافة المذيب المطور (الطور المتحرك) أو بتعرضها للهواء الجوي بالمعمل والذي قد يحتوي علي كبريتيد هيدروجين (H_2S) أو آثار لحمض الهيدروسيانيك (HCN) أو غاز النشادر (NH_3) أو البوتاسيوم وهنا يجب غسل الورق (Paper washing) قبل استخدامه بواسطة حمض نترك مخفف أو حمض هيدروكلوريك مخفف ومحلول مائي للمركب ٨-هيدروكسي كينولين مع ٠.٢ فير سين (إيثيلين داي أمين نترأ أستيك) وهيدرووكسيد صوديوم مخفف.

وتوجد عدة أنماط لمعاملة ورق الكروماتوجرافي منها :

١- ورق مطور (Modified filler paper) :

وذلك من خلال غمر ورق الكروماتوجرافي في محلول مادة المصلص معينة أو في محلول منظم (Buffer solutions) بغرض تغيير تركيبها السطحي حيث تغمر الورقة في محلول هيدروفيلي خاصة عند فصل الأحماض الأمينية أو المواد الحامضية أو القاعدية أو غمرها في محلول له درجة أس هيدروجيني (pH) معين بغرض الحصول والوصول لمعدل سريان (R_f) ما ويقع مضبوطة متركزة.

وفي حالة استخدام نظام متحرك الغير ممتزج فيرج جيداً ويترك في الفصل الطبيعي وتؤخذ طبيعة المنظم (Buffer) وتوضع بالكليّة لتشتبع صفطها البخاري جو الكابينة.

أو قد تغمر الورقة في محاليل قطبية عالية كمحلول الفورمالدهيد أو محلول بروبيلين جليكول أو قد تغمر في محاليل هيدروفوبية أو في محاليل السيليكون فتغطي الورقة بطبقة (Coated paper) وهنا يكون الوسط الثابت (الورق المغطي) ليبوفيلي وهنا يجب وأن يكون الطور المتحرك هيدروفيلي (قطبي) .

٢- ورق معامل كيميائياً (Chemical modified paper) :

حيث يحول سطح الورقة إلى حالة ليبوفيلية (Lypofilic) من خلال :

٢-١- عملية أستلة (Acetylation) فيملاً مخبراً بحمض الخليك التلجي المحتوي على ٥ % أنثريد حمض الخليك ويترك في جو الغرفة يوم بليلة (over night) وهنا يحل محل المحلول محلول آخر ٢٢,٥ % أنثريد حمض الخليك في خلاط الأمل و ١,٨٦ % بيركلوريك في حمض الخليك بنسبة ١:٨ ويضاف حمض البيركلوريك ببطئ شديد مع التبريد بحيث تظل درجة الحرارة ٢٨-٢٩ °م وتترك الورقة فيه ٢-٣ ساعة ثم تزال وتغسل بماء بارد ثم تنقع في الميثانول وتجفف في جو الغرفة. ويكون محتوى الأستيل هنا حوالي ٢٦ % وزناً ويستخدم في فصل المواد الهيدروفوبية ومخاليط الستيرويدات (Steroids) باستخدام النظام المتحرك بنزين: ميثانول: ماء (٤:٤:١) .

٢-٢-أما عند أكسدة الورق بواسطة (N_2O_2) تزداد مجاميع الكربوكسيل بالورقة مما يضيف إليه سعة مبللة أيونية زائدة فتصل إلى ٥ % وهنا يستخدم الورق المؤكسد في فصل مخاليط الأحماض الأمينية والأمينات والأيونات الغير عضوية والأكالويدات.

وقد يتم غمر أو تغطيس الورقة (Impregnated) في محلول زيتي (البارافين) ويستخدم في فصل المكونات الهيدروفوبية كالليبيدات والأسترويدات والفيتامينات والأمينات والمبيدات أو قد تقطس الورقة في محاليل قطبية لفصل المركبات اللبيوفيلية (القطبية).

٣-ورقة محمل (Loaded paper) :

حيث يتم نشر (dispersion) مسحوق بودرة لمركب ما أو ألياف أو ريزن (resin) على ورق السليلوز العادي مثل :

٣-١-ورق محمل بالسيليكا: (Loaded paper with Silica) ويستخدم هذا الورق في فصل المركبات الأقل قطبية أو الغير قطبية كالهيدروكربونات الكلورية العضوية والليبيدات والإسترويدات والثرينينات والصبغات النباتية والمبيدات الغير قطبية وكذلك الأيودات الغير عضوية وتعطي هذه الورقة درجة فصل جيدة مرغوب فيها لا يمكن الحصول عليها بالورق العادي أو باستخدام التقريد اللوني الدقيق (Thin layer chromatography : TLC) . ويستخدم في الفصل في إتجاهين (Two-Way Separation) بالأمصاص الكروماتوجرافي في اتجاه واحد ثم بالتجزئ الكروماتوجرافي في الاتجاه الآخر كما يمكن استخدامه مع منيبرات التجزئ للفصل المساعد السريع (Ascending chromatography) للمركبات القطبية .

٣-٢-ورق السيليكا جيل (Whatman SG 81, 22%) محمل عليه سيليكا (SiO_2) .

٣-٣-وقد يحمل هيدروكسيد الألومنيوم على الورقة (Whatman AH 81, 75%) وهنا يحتوي الورق على أكسيد ألومنيوم .

٣-٤-٣ ورق محمل بالأيونات المبادلة (Paper loaded with Ion - Exchange) :
٣-٤-٣-١ واتمان P281: وهو ورق فوسفات السليلوز (Cellulose. phosphate paper) وهو مبذل كاتيوني تكاتي المجموعة فيحتوي علي مجموعتين حامضيتين احدهما قوية و الأخرى ضعيفة وصورته الأساسية هي مونو أمونيوم (Mono ammonium).

٣-٤-٣-٢ واتمان: CM 82: وهو كاربوكسي ميثيل سليلوز (Carboxy methyl cellulose) وهو مبذل كاتيوني حامضي ضعيف أحادي المجموعة الدالة (mono functional weekly acidic cation exchange) ويستخدم في فصل الأيونات الغير عضوية والليبيدات.

٣-٤-٣-٣ واتمان: AE. 81 : وهو ورق أمينو إيثيل سليلوز (Aminoethyl Cellulose paper) وهو مبذل أنيوني وحيد المجموعة الدالة قاعدي (mono functional anionic exchange) واقصي نشاط له يكون عند أس تركيز أيون هيدروجين (pH) أقل من ٩ فهو مشتق إثيري في صورة قاعدة حرة. ويستخدم في فصل الأيونات الغير عضوية والليبيدات والصبغات الغذائية.

٣-٤-٣-٤ واتمان: DE 81: وهو ورق محمل بالدائي إيثيل أمينو إيثيل سليلوز (Diethyl amino ethyl cellulose) فتوجد علي سطح الورق مجاميع أمين رباعية وأقصي نشاط له يكون عند واقصي نشاط له يكون عند أس تركيز أيون هيدروجين (pH) أقل من ١٠ ويستخدم في فصل الأحماض العضوية والأمينية والبروتينات والإنزيمات والهورمونات والنيوكليوتيدات والفيتامينات.

٣-٤-٣-٥ واتمان: ET 81: وهو ورق يحمل بالإكتيولا سليلوز (Ecteola cellulose) ويحمل علي سطحه مجاميع أمين رباعية كما أن لها أكثر من تركيب معقد نتيجة الارتباط (Cross - linked) وتستخدم في فصل الهورمونات والعقاقير والكربوهيدرات .

والأنواع الثلاثة الأخيرة (الورقة المحمل بمبدلات أنيونية) يحتاج لتنشيط بغسله بالكتروليت مائي (Aqueous Electrolyte) وباستخدام الطريقة الهابطة (Descending chromatography)

٣-٥ ورق محمل بمبذلات أنيونية عضوية مخلقة (Paper loaded with Synthetic Org. Ionic E.)

ويحتوي هذا النوع من الورق على نسبة تتراوح بين ٤٥-٥٠ % بالوزن من (Micro pulverized ion Ex. Resin) مشتركا مع ألفا سليولوز ويتم تجهيزها وتحويلها للصورة الأنيونية المطلوبة بغسلها أو نقعها (لتنشيطها) في محلول اليكتروليت مناسب ثم الغسيل بماء مقطر وتجفف ويسمى (Reeve . Angle)

جدول رقم (٣-٨): صفات أشهر أربعة أنواع من الورق المحمل بالريزين والمواد التي يمكن فصلها عليه:

نوع الورق فيما لنوع الريزين (Resin)				صفة
WB - 2	SB - 2	WA - 2	SA 2	
امبرليت IR - 48 قاعدى ضعيف	امبرليت IRA - 400 قاعدى قوي	امبرليت IRC - 50 حامض ضعيف	امبرليت Imberlite IR - 120 حامض قوي	نوع الريزين ... حمضية/ قاعدية ...
50 - 45	50-45	50 - 45	50 - 45	% للريزين ...
O-H	CL	H ⁺	Na ⁺	صورته (R-Form)
أصفر	كريمي	أبيض	بني مصفر فاح	لون الورقة ...
14 ملغم	14 ملغم	14 ملغم	14 ملغم	سمكة ...
جيد	جيد	جيد	جيد	تحمله للرطوبة
سريع	سريع	سريع	سريع	معدل السريران
10	3.3	10	4	سمكة (meq/gm dry R)
أحماض دهون هيموجلوبين	الكالويدات دهون أحماض مبيدات متحللة مكافئ رصاص هيموجلوبين زئبق فوسفينات لوانين يودات كربانين بيريولات	الكالويدات أحماض للدهون أمينات أزيتالين سينوكروم C أزيمات فلانويود هيموجلوبين فوسفينات نحاس نيكل كوبلت مضادات حيوية	مضادات حيوية دهون الكالويدات أحماض رولونوم يوداتيوم فلانويوم	المركبات التي يمكن فصلها عليها:

٣-٦- ورق محمل بمبدلات أنيونية غير عضوية (Papers loaded with Inorganic Ion - Exchangers)
 مثل الورق من النوع: موليبدو فوسفات الأمونيوم (Ammonium molybdo phosphate) و فوسفات الزركونيوم (zirconium phosphate) و الأكسيدات (hydrous oxides)

٤- ورق الألياف الزجاجية (Papers of glass fiber) :
 من النوع واتمان (Whatman GF81, 82, 83) وهو مفيد عند زيادة درجات الحرارة والحموضة عندما يكون السيليلوز النقي غير مجدي ، فيمكن وأن يتعرض لدرجة حرارة حتى ٥٥٠°م دون تأثر ألياف الزجاج. ويصنع من ألياف الزجاج البورسيليكات (Borsilicated glass fiber) ويتميز هذا النوع من الورق أيضاً بأنه أقل أمصاص من السيليلوز وهنا يكون إزاحة المناطق الملونة سهل كذلك لا ينوب في المذيبات العضوية.

٢- الطور المتحرك (Un-stationary : Mobile phase) :

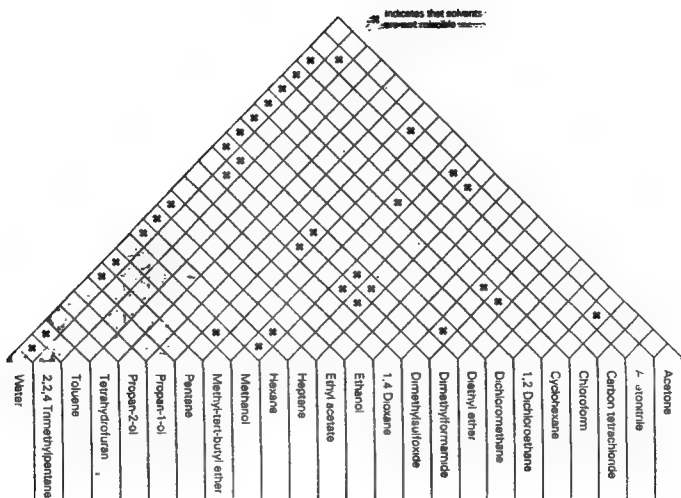
ويقوم الطور أو النظام المتحرك بتحريك المناطق (Zons) أو البقع (Spots) أو الحزم (Bands) في حالة عملية التنقية (Clean up) للأمام وهو ما يسمى بعملية التطوير (Development) من خلال تنافسها على المادة المدمصة من النظام الثابت فهو أقوى المذيبات وأقلها امتصاصاً.
 ويتكون الطور المتحرك من مذيب واحد أو أكثر من مذيب أي نظام مذيبات (Solvent system) غير تام المزج كالماء والبيوتانول أو الماء والزيلول وينسب مختلفة مما يتسنى معه الحصول على درجات قطبية مختلفة ومتفاوتة ، جنول رقم (٣-٩) .
 ويتحرك الطور المتحرك على الورقة بالخاصة الشعرية (Capillary) غير الأنايبب الشعرية بالورقة والتي يتوقف على كثافتها معدل السريان (Rate of Flow R_f)

ويستخدم الطور المتحرك العالي القطبية مع المركبات العالية القطبية والعكس صحيح أما في الفصل المثالي فإن المركبات الأقل قطبية يكون لها معدل سريان عالي ينخفض مع الزيادة في نقص قطبية الطور المتحرك.

يجب وأن يكون النظام المتحرك قادر علي فصل مكونات العينة وأن يكون علي درجة عالية من النقاوة (Purity) والثبات (Stability) في الهواء أو عند خلطة مع مذيبات أخرى : نظام مذيبات (Solvent systems) وغير متطاير نسبياً علاوة علي سهول إزالة متبقيات من الكروماتوجرام بعد تطويره سواء بنشرة في الهواء ليُجف أو بالحرارة وذلك في حالة عدم تأثر المركبات المفصولة عليه وإن لم يتسني ذلك فيجب وأن تكون مخلفاته خاملة حتى لا تتفاعل مع الجواهر المظهرة (Chromogenic agents) .

والفصل في الأنظمة المذيبيّة ترجع أساساً إلى التجزيء الاختياري (Selective partitioning) لمكونات العينة بين سائلين النظام . والطور يمكن أن يعكس أو يرد (Reversed) بحيث تستخدم الطبقة الأكثر قطبية كمذيب أما الطبقة الأقل قطبية فتستخدم لغمر الورق فيها والتي غالباً ما تكون زيتية فيدلاً من استخدام طور المذيبات الثنائي (2-phase solvents) يستخدم طور المذيبات المباشر (Direct - phase solvents) والمكون من سائل عضوي يتم تشييعه بمذيب أكثر قطبية كتشييع الفينول بالماء .

- ويتم اختيار مذيبات الطور المتحرك كما يلي :
- يتم فصل مكونات العينة القطبية في مذيب قطبي علي السيلولوز الغير مطور أو الغير مغمور في سوائل قطبية.
- يتم فصل مكونات العينة الهيدروفوبية (Hydrophobic) بطور مذيبات مرتدة (Reversed phase system) .
- قطبية المذيب الموجود بنظام مذيبات تتأثر بالمذيبات الأخرى الأكثر قطبية وهو ما يحدد في النهاية درجة حركة المذاب كما تتأثر حركته بدرجة تركيز أس أيون الأيدروجين .



شكل رقم (٣-٢) : مدى قابلية بعض المذيبات للمزج
كما تشمل الأنظمة الإنزيمية الأنواع الثلاثة التالية :

□ الطور المائي الثابت (Aqueous stationary phase):

حيث تشبع ورقة الكروماتوجرافي بالماء بنقعها (soaking) والتخلص من الماء الزائد بتبخيره أو تعريضها للهواء الجوي فيحدث اتزان بينها وبين الرطوبة الجوية بالمعمل أو بتعليقها داخل كايينة مشبعة ببخار الماء أو تغمس في محلول منظم مائي (Aqueous Buffer) ثم تجفف بنشرها لتتوازن رطوبتها مع الرطوبة الجوية . ويتم فصل المركبات الهيدروفيلية متوسطة القطبية باستخدام نظام مذيبات للتطوير كالأيزوبروبانول : أمونيا : ماء (٩ : ٢ : ١) أو البيوتانول العادي وحمض الخليك والماء (١٤ : ٥) حيث تؤخذ الطبقة العلوية منه ويشبع جو الكايينة بالطبقة المائية (الطبقة السفلية بقمع الفصل).

□ مذيبات هيدروفيلية (قطبية) عضوية ثابتة (Stationary polar :Hydrophilic)
(Org. system)

وهذا وبالنسبة لمحاليل المذيبات الأقل تطايراً مثل داي ميثيل فورماميد (Dimethyl Formamide) فيتم سحب الورقة خلال المائل المذاب في المذيب المتطاير كالإيثيل أسيتات وتزال الزيادة منه بوضع الورقة المبللة بين ورقتين ويضغط عليها بعجلة (Roller) أو ينشرها فيمساقط الزائد ثم تنشر ليتبخر المذيب.

□ مذيبات هيدروفوبية (غير قطبية) ثابتة: (Stationary Hydrophobic solvents)

حيث تستخدم أنظمة المذيبات المنعكسة أو المرتدة (Reversed-phase system) لفصل المذاب الهيدروفوبي حيث يتم سحب ورقة الكروماتوجرافي خلال محلول بتروليم إيثر أو الكيروسين أو زيت السبرافين أو زيت السيليكون والمذاب في الهكسان أو البنزين ثم يبخر المذيب الزائد ويتم تطوير الورقة باستخدام مذيبات (نظام فصل) أكثر قطبية غير ممزج (Im-miscible) مثل محلول الأيزوبروبانول ٧٠ % و داي ميثيل فورماميد - ميثانول والماء (١٠ : ١٠ : ١) أو محلول مائي لحمض الخليك . وغالباً ما يشيع الطور المتحرك بالطور الثابت قبل عملية التطوير أو السريان (Developing)

جدول رقم (٣-٩): التدرج في درجة القطبية لبعض المذيبات.

POLARITY القطبية Increasing order (p)	
Solvent	Polarity (p')
Heptane	0.1
Hexane	0.1
Petroleum ether	0.1
2,2,4 Trimethylpentane	0.1
Cyclohexane	0.2
1-Chlorobutane	1.0
Carbon tetrachloride	1.6
Toluene	2.4
Methyl-tert-butyl ether	2.5
Benzene	2.7
Diethyl ether	2.8
Dichloromethane	3.1
Octan-1-ol	3.4
1,2 Dichloroethane	3.5
Propan-2-ol	3.9
Propan-1-ol	4.0
Tetrahydrofuran	4.0
Chloroform	4.1
Ethanol absolute	4.3
Ethyl acetate	4.4
1,4 Dioxane	4.8
Acetone	5.1
Methanol	5.1
Pyridine	5.3
2-Methoxyethanol	5.5
Acetonitrile	5.8
Acetic acid glacial	6.0
Dimethylformamide	6.4
Dimethylsulfoxide	7.2
Water	10.2

وما هو جدير بالذكر أنه يشترط في المذيب النموذجي المستخدم كطور متحرك ما يلي :

١. أن تكون مكونات المذيب سهلة الحصول عليها بتكلفة بسيطة وعلى درجة كافية من النقاوة .
٢. أن يكون المذيب ثابت في الهواء وأيضاً عند خلطة بكميات صغيرة من أبخرة الحامض أو القلوي.
٣. ألا يكون المذيب أو مكوناته قابل للتطاير نسبياً.
٤. أن تسهل إزالته بسرعة من على الكروماتوجرام .
٥. ألا يتفاعل مع المواد المظهرة للون.
٦. عدم تفاعله مع مكونات العينة.
٧. التجانس أثناء عملية الفصل تحت درجة حرارة ثابتة.

طرق التطوير أو الفصل (Development techniques) :

يتوقف استخدام أي من الطرق التالية تبعاً لنوع المركبات المراد فصلها:

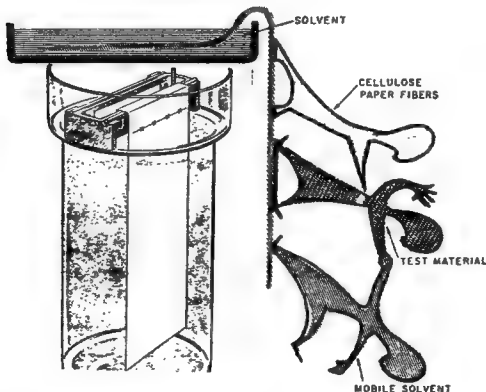
١- الطريقة الهابطة (Descending development technique):

وفيها يتم سريان أو جريان النظام المتحرك من أعلى لأسفل أي مع اتجاه الجاذبية الأرضية (by the force of Gravity) وفي نفس الوقت مع اتجاه الخاصة الشعرية لذا يكون معدل السريان أسرع وبالتالي تكون سرعة الفصل سريعة عن الطريقة الأخرى الصاعدة ، شكل رقم (٣-٣) .

فبعد إتمام عملية التنقيط (Spotting) لمكونات العينة المراد فصل مكوناتها أو لفصل مكون عن باقي مكونات العينة بغرض التنقية (Clean-up) وهنا يتم وضع العينة في صورة شريط (band) أو حزمة (stroke) وليست في صورة نقط صغيرة ليتسنى تنقية أكبر كمية ممكنة من المكون .

ويتم التنقيط باستخدام ماصة ميكروليترية (Micro liter pipette) سواء أكانت ماصة ميكروليترية يصعد المائل فيها من تلقاء نفسه (Self filling micro pipette) والتي تختلف أحجامها من ١ ميكروليتر إلى ١ ميكروليتر (١ ميكروليتر 1 U = 1 واحد لندا = 12 = 0.001 مل) وذلك بمجرد غمسها (immersed) يرتفع

مسائل العينة تلقائياً بالخاصة الشعرية حتى العلامة التي توضح حجم الماصة. وفي نفس الوقت بمجرد ملامسة طرف هذه الماصة الميكروليترية لسطح ورقة الكروماتوجرافي يبدأ السائل في النزول من تلقاء نفسه في مكنن العينة . ويراعى تبخير السائل المذاب فيها العينة باستخدام مجفف الشعر (Hair dryer) أو بتيار هادي من الهواء (air - stream) وبعد إتمام عملية التنقيط تغسل الماصة جيداً حتى لا ينسد ثقبها وذلك بالماء والصابون الدافئ ثم بالماء المقطر والأسيتون ويجفف أخيراً بالهواء. ويوجد ماصات أخرى لأخذ أحجام أكبر من السابقة (٢٥ - ٥٠ ميكروليتر) كما توجد ماصات ميكروليترية أوتوماتيكية مندرجة الأحجام . وقد يتم التنقيط باستخدام حقنة ميكروليترية ويوصى بها للتحكم بواسطة الحاقن في خروج دفعة السائل المراد تنقيطه. ويتم التنقيط في صورة نقط صغيرة لا يتجاوز قطرها في ٢ ملم على خط وهمي يسمى بخط البداية (Start Line) ويبعد من حافة الورقة السفلية تقريباً بثلاثة لأربعة سنتيمترات كما تبعد كل نقطة عن الأخرى بحوالي ٣-٥ سم.



شكل رقم (٣-٣): تخطيط يوضح طبيعة الفصل بالطريقة الهابطة :

ويتم غمس طرف الورقة القريب من خط البداية في أثناء المنيب (Trough) والمثبت بأعلى الكابينة (Tank) ويحتوي على النظام للمتحرك في وضع أفقي تماماً حتى لا تتأثر قيمة معدل السريان (R_f) وتكون المنطقة المنغمسة في النظام بعيدة عن خط البداية حتى لا تتلامس نقط العينة مع منيبات الوسط المتحرك فتذوب به فيتلوث الإناء وبالتالي تنتشر النقط في كل مساحة الورقة وتفضل عملية التطوير (Developing) وهنا يظهر الفصل كشرط متصل (وليس منقطع في صورة نقط).

يتم قفل الكابينة جيداً وبأحكام لإحكام الضغط البخاري للمنيبات بالنظام المتحرك حتى يتم التوازن فيعطي فصل جيد حاد للبقع .

وبعد فترة مناسبة ووصول النظام المتحرك الهابط لأسفل لقرب خط النهاية (Front Line) ترفع الورقة من الكابينة ويطلق عليها حينئذ كروماتوجرام (Chromatogram) ثم تجفف بالهواء البارد أو الساخن أو توضع بفرون إستعداداً لعملية الإظهار من خلال رشها بالجواهر المظهرة أو الملونة (Chromogenic agents) . ويتم إظهار البقع (Detection) من خلال رش الكروماتوجرام بالمواد المظهرة برشاشة خاصة (Atomizer) وبراعي في المادة المظهرة المستخدمة أن تردد الكثافة الضوئية للبقعة المتكونة منها بزيادة التركيز وهي أما ؛

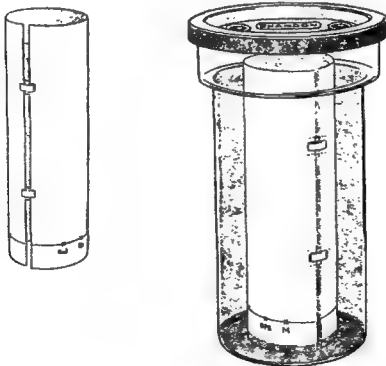
- تتفاعل مع إحدى المجاميع الدالة بكون العينة فتعطي لون مميز .
- أو يكون ناتج التفاعل ذو درجة تركيز أيون هيدروجين معين يمكن إظهاره بالدلائل (Indicators).
- أو قد يتم إظهار البقعة من خلال تعريض الكروماتوجرام للأشعة فوق بنفسجية والتي تجعل العديد من المركبات يتألق فلوروسنتياً (Fluorescence) وقد يتطلب ذلك تعريض المكان المحتمل فيه وجود البقع إلى ترائي كلور أستيك ثم الأشعة فوق بنفسجية فتظهر بلون بقع بنية مصفرة أو بلون لامع متألق
- أو قد ترش بصبغات ملونة من خلال تفاعل اختزالي .
- أو باستخدام إنزيمات نشطة .
- أو باستخدام مواد أشعاعية (Radio active materials) ثم يتم تتبعها بجهاز (Radio autogram) .

ومن ثم يتم حساب قيمة معدل السريان (R_f : Rate of flow)

٢- الطريقة الصاعدة (Ascending development technique) :

وفيها يتم سريان أو جريان الطور المتحرك من أسفل لأعلى وتتسم عملية التطوير هنا (Developing) ببطئها عن سابقتها حيث يكون اتجاه سريان الطور المتحرك في اتجاه مضاد للجاذبية الأرضية وعليه يكون صعوده على الورقة بفعل الخاصة الشعرية فقط (Capillary) ، شكل رقم (٣-٤).

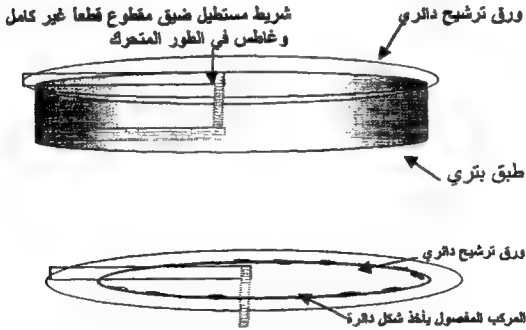
وبعد إتمام عملية التثقيب كما سبق يغمس طرف الورقة القريب من الخط البداية الوهمي (Start line) بالإثناء (Trough) الموضوع فيه الطور المتحرك في أسفل الكابينة (Tank) حيث تعلق الورقة من طرفها العلوي بقمة الكابينة ثم يتم قفلها بأحكام للمحافظة على الضغط البخاري، وبارتفاع سطح الطور المتحرك للمستوي المناسب على الورقة، ترفع من الكابينة ويعلم على المستوى ثم تجفف وهنا يصبح الكروماتوجرام معد لعملية الإظهار (Detection) يرشه بالجواهر الكاشفة .



شكل رقم (٣-٤): الطريقة الصاعدة

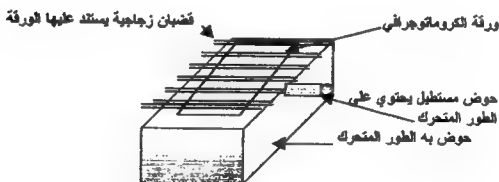
٣- الطريقة المركزية: الشعاعية (Radial Develop technique) :

وهنا تكون ورقة الكروماتوجرافي في شكل دائري (مستدير) مثل ورق الترشيح وتتم عملية التثقيب في مركز الدائرة وتوضع على حافة الطبق بحيث يماثل محيط العينة الخارجي لمحيط الخارجي للطبق البتري والموضوع فيه النظام المتحرك ثم يوضع طرف خيط رفيع في الطور المتحرك بينما يمر الطرف الآخر في مركز الورقة (مركز البقعة) وقد يستبدل الخيط بقطع شريط ضيق يمتد من محيط الورقة وحتى قرب المركز (قرب البقعة) وهنا يرتفع المنسوب من الطبق عن طريق الخاصية الشعرية خلال الخيط أو شريط الورق حتى مركز البقعة وينشر بعد ذلك دائرياً في جميع الاتجاهات في شكل دوائر كل دائرة منفصلة عن الأخرى وتعبر كل دائرة عن إحدى المكونات المفصول بها ويتميز بأنها تستغرق وقت قصير ، شكل رقم (٣-٥).



شكل رقم (٣-٥): الطريقة المركزية (الشعاعية)

٤- الفصل أو التطوير الأفقي (Horizontal Development technique)
 وهنا يتم وضع ورقة الكروماتوجرافي التي تم تنقيطها بمكون العينة (Spotting) علي قضبان زجاجية مثبتة في وضع أفقي علي حافة إطار داخلي لكيينة كروماتوجرافي.
 حيث يتم غمس طرف الورقة القريب من خط البداية (Start line) في الوعاء (Trough) الموضوع به النظام المتحرك ، شكل رقم (٦-٣).
 ويتم هنا وضع لوحين من الزجاج أسفل وأعلى ورقة الكروماتوجرافي لذا تفيد هذه الطريقة في فصل المركبات المتطايرة (Volatized) فلولحي الزجاج الموضوع بينها ورقة الكروماتوجرافي بنفس أبعاد الورقة كما أن لوجود لוחي الزجاج بهذه الطريقة يمكن فيها إجراء الفصل (التطوير) في درجات حرارة مختلفة سواء بوضعه في حضانة (Incubator) أو بثلاجة أي يمكن الفصل في درجات تتراوح بين ٤٥-٦٥ م .



شكل رقم (٦-٣): التطوير الأفقي

كما أن وجود الورقة بين لوحى الزجاج يزيد من سرعة الفصل لوجود خاصية الجذب السطحي للزجاج بجانب الخاصة الشعرية وهنا تكون قوة الجذب السطحي متضادة فهي ناتجة من كلا الجانبين لوجود لوحى الزجاج علاوة على أن الحركة الأفقية تكون أسرع من الحركة الرأسية خاصة إذا ما كان وفي اتجاه مضاد لقوة الجاذبية الأرضية فالمنيب بالطور المتحرك يصعد مسافة حوالي ٥ سم فقط ضد الجاذبية الأرضية بعدها يكون حركته أفقية.

٥- الفصل المتعدد (Multiple development chromatography)

وهنا يتم سريان الطور المتحرك (Mobile phase) على ورقة الكروماتوجرافي عدة مرات على نفس الورقة : فيعد تمام أجراء التطوير الأول يجفف الكروماتوجرام (Chromatogram) ثم يعاد تطويره مرة أخرى سواء أكان باستخدام نفس الطور المتحرك أو باستخدام طور آخر يختلف عنه في درجة قطبية وذلك بهدف الوصول والحصول على أكثر تطویر وأحسن فصل خاصة لمكونات عينة مركباتها ذات قيم معدل سريان متقاربة القيم . أي أنها عدة تطویرات كلها بنفس الورقة وعلى نفس اتجاه الفصل (Separation direction) وب نفس الطور المتحرك للحصول على أكبر فصل ممكن .

فإذا كانت وعلى سبيل المثال المسافتين مركبين F_1 , F_2 تم فصلها من خلال التطوير الأول فإنها سوف تزيد في التطوير الثاني في المعادلة التالية تعطي أنسب عدد لمرات التطوير: (η -optimization):

أمثل عدد مرات التطوير (optim)

$$= \text{لو } (R_{f2} - 1) \div \text{لو } (R_{f1} - 1) / \text{لو } (R_{f1} - 1) \div \text{لو } (R_{f2} - 1)$$

حيث أن : F_1 للمركب < F_2 للمركب الثاني

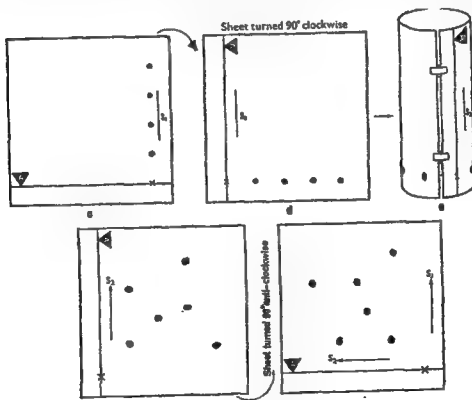
$$1 > R_{f2} - R_{f1} :$$

٦- الفصل في اتجاهين متعامدين (Two-Dimensional Chromatography : 2-TD) :

في طرق الفصل السابقة يكون الفصل في اتجاه واحد (one-dimensional) مع الجاذبية أو ضد الجاذبية الأرضية وعملية يمكن فصل أكثر من عينة (بقعة spot علي نفس الورقة الواحدة).

أما الفصل في اتجاهين: فيتم الفصل أولاً بإحدى الطرق السابقة ولكن بتقنية عينة واحدة فقط في إحدى أركان الورقة (Corner spotting) ويتم تطويرها بإحدى النظم السابقة ونحصل علي كروماتوجرام يتم تجفيفه .

يتم الفصل الثاني (2nd development) بتحريك الورقة 90° ويتم تطوير الورقة سواء باستخدام نفس الطور المتحرك المستخدم في التطوير الأول أو باستخدام نظام فصل آخر (طور متحرك آخر) وذلك بغرض زيادة كفاءة الفصل خاصة مع المكونات المتقاربة من حيث قيم معدل سريانها (R_F) لها كما أنه لا يمكن تنقيط أكثر من بقعة واحدة بالورقة ، شكل رقم (٣-٧) .



شكل رقم (٣-٧): الفصل في اتجاهين متعامدين

المواد المظهرة للورق (Chromogenic agents)

وهي المواد أو الجواهر الكشافة التي تطبق علي الكروماتوجرام الجاف بعد عملية الفصل أو التصعيد حتى يمكن تحديد أماكن المواد المفصولة حيث تحتوي هذه المواد علي الكيمياتيات النقية التي تتفاعل مع المركب المفصول أو مجموعة دالة معينة بالمركب لإعطاء لون معين ويشترط في المادة الملونة ما يلي :

- أن تكون رخيصة الثمن .
- أن تكون ثابتة سواء بالاستخدام الفردي أو مخلوطة بنظام مذيبي معين
- أن تتفاعل بسرعة مع المركبات المفصولة وخاصة علي البارد .
- ألا تتفاعل مع المذيب المتبقي علي الورقة .
- ألا ينطلق منها أبخرة أو تحدث تآكلات إذا كان لابد من التسخين لإظهار واللون .
- أن تكون ذات مقدرة علي النقع إذا تتطلب الأمر الإظهار بالغمر كما سيأتي فيما بعد.
- ألا تسبب أية أضرار علي الصحة العامة.

طرق الإظهار (Visualization methods) :

يجب أن يكون الإظهار النموذجي للكروماتوجرام قادراً علي إظهار الكميات القليلة جداً من المواد المفصولة علي إعطاء مساحة مرئية مستقرة الظهور وذات ثبات مناسب لإعطاء فرصة للقياسات الكمية إذا تتطلب الأمر ذلك . وتتنوع طرق الإظهار الخاصة بالكروماتوجرامات (Chromatograms) الورقية فهي إما :

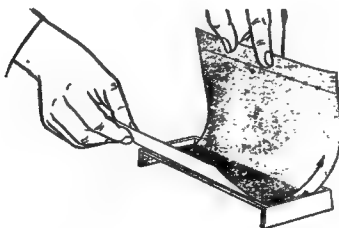
١- طرق إظهار كيميائية (Chemical detection methods)

فعند تجفيف الكروماتوجرام يتم إظهار البقع من خلال معاملات كيميائية مختلفة تعتمد علي تفاعل جواهر كشافة للون (Chromogenic agents) مع محتوى المكون المفصول في هذه البقعة فيعطي لونا مميزاً أو ضوءاً فلوروسينياً فعلي سبيل المثال يستخدم محلول [(٠.١ جم نترات فضة/ ١ مل ماء) + (٢٠ مل ٢- فينوكسي إيثانول) + (١٨٩ مل أسيتون) + نقطة من

فوق أكبر الهيدروجين)) لإظهار الهيدروكربونات الكلورونية مع مراعاة حفظ المحلول في الظلام وأن يكون حديث التحضير لايمضي عليه أكثر من ٤ أيام. وهناك الطرق المتخصصة لبعض المركبات كما في حالة المبيد الكارباماتي سيفين حيث يرش الكروماتوجرام أولاً بالبوتاس الكاوية الكحولية ثم بملح الديازونيوم (Diazonium salt) فيظهر المركب المفصول بلون أزرق .
وتتم معاملة الكروماتوجرام بالجواهر المظهرة بإحدى الطرق التالية :

١-١- الغمر (Dipping) :

وذلك يغمر الكروماتوجرام في محلول المواد المظهرة خاصة إذا ما كان الكروماتوجرام في صورة شريط (Sheet) أو شرائط رقيقة (Strips) .
وتتميز هذه الطريقة بسهولةها وتجانسها من حيث انتظام توزيع الصبغة على كل سطحي الكروماتوجرام كما يتفادى القائم بالعمل تطاير رذاذ مثل هذه المواد المظهرة أثناء رشها بالهواء (Drift) فتضر بالصحة العامة (Public Health) فهي مواد مؤذية (noxious) علاوة على اقتصادية هذه الطريقة حيث يمكن غمر أكثر من كروماتوجرام في المحلول المتبقي كذلك تتميز بسرعة ظهور البقع سريعاً وبوضوح أشد . ويتم الغمر بسحب (Slipping) الكروماتوجرام في وعاء المادة المظهرة حيث يوضع أعلى الكروماتوجرام قضيب زجاجي كتقل يمر أسفله الكروماتوجرام ، شكل رقم (٣-٨) .

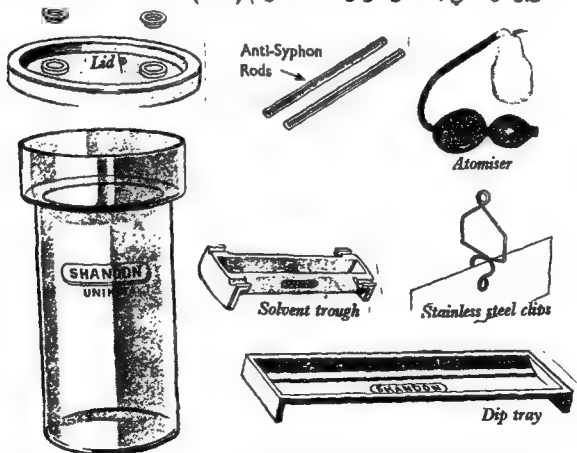


شكل رقم (٣-٨) : كيفية سحب الكروماتوجرام في وعاء المظهر

وقد تستخدم أسطوانتين من الإسفنج الطري (Soft) تدوران حول محورهما الطولي وفي اتجاهين متعاكسين ويمر بينهما الكروماتوجرام وتكون كلتا الأسطوانتين مشبعتين بالمظهر .

٢-١- الرش (Spraying):

حيث تستخدم رشاشة زجاجية خاصة (Glass continuous Atomizer) يوصل إليها الهواء المضغوط وقد تتصل ببصلة كاوتشوك (Rubber bulb) بالضغط عليها يخرج منها الهواء للرشاشة فيضغط على سطح المظهر فيخرج من أنبوبة شعيرية رقيقة السائل المظهر بهيئة رذاذ دقيق جداً يغطي الكروماتوجرام بانتظام أو قد يكون مصدر الهواء أسطوانة صغيرة معاً بها هواء مضغوط عند الضغط عليها يسمح بخروج الهواء المضغوط ماراً فوق أنبوبة شعيرية دقيقة يصعد فيها السائل المظهر فيتصادم مع الهواء فيتم تزييره وتسمى بمصدر الرش ، شكل رقم (٣-٩) .



شكل رقم (٣-٩) : رشاشة المواد المظهرة

ونجد أنه يفضل طريقة غمر الكروماتوجرام عن طريقة الرش للأسباب التالية :

- لا يحتاج فيها إلى خزائن للغازات كما في عملية الرش والتي قد ينتج عنها رذاذ و أبخرة مهيجة وقد يكون لها تأثير سام .
- لا تحتاج إلى وسائل الرش مكلفة.
- طريقة الغمر طريقة اقتصادية في الجواهر للكشف خاصة إذا كان هناك عدد كبير من الكروماتوجرامات .
- التجانس على سطح الكروماتوجرام.
- خلفية متجانسة للكروماتوجرام وجفاف سريع خاصة إذا ما أُستخدَم الأسيتون أو غيره من المذيبات المتطايرة. في حين استخدام هذه المذيبات المتطايرة في الرش لها أضرارها .
- ظهور اللون بسرعة وذو كثافة عالية وثابت لحد كبير خاصة لو كان الأسيتون هو المذيب المستخدم لإذابة الجواهر الكشاف.

١-٣- إضافة المظهر للطور المتحرك :

حيث يضاف الجواهر الكشاف المستخدم في الإظهار (detection) إلى المذيبات المستخدمة في تطوير (developing) الكروماتوجرام وهنا يتم صبغ (Stain) المكون المفصول بالصبغة عند بدء ملامسة الطور المتحرك لمكان التفتيط (Spotting) حيث تتفاعل المجموعة الدالة المميزة بمكون البقعة مع الجواهر الكشاف وهنا تكون البقعة أثناء حركتها أو تطويرها مرئية من خلال الجدران الزجاجية للكامينة .

٢- طرق إظهار طبيعية (Physical detection Method) :

الكثير من المركبات والمواد العضوية تمتص الأشعة فوق البنفسجية عند مدي بين ٢٦٠ - ٢٤٠ مليميرون فتظهر كمنطقة أو بقعة مظلمة يمكن تحديدها بقلم رصاص .

أو قد يرش الكروماتوجرام بمحلول فلوروسين وهنا تزداد خلفية الكروماتوجرام تألق تحت الأشعة وبالتالي تظهر البقعة أكثر تعتماً وأوضح. أو قد يستخدم ورق الطباعة الأزرق (Blue print paper) .

كذلك فكثير من المواد العضوية تتلَق بالأشعة فوق بنفسجية عند المدى ٣٦٠ ملليمكرون خاصة إذا ما سخن الكروماتوجرام وقد يتم الإظهار عن طريق رش الكروماتوجرام بمحلول من ٢،٥-داي فينيل أوكسازول (2,5-diphenyl oxazole : Scintillator) ثم يجفف الكروماتوجرام ويعرض للأشعة فوق البنفسجية فتظهر البقعة بلون فلوروسنتي متألق.

٣- طرق إظهار بالمركبات المشعة (Radio active compounds):
وهنا يمكن تحديد أماكن البقع (Spots) إشعاعيا بواسطة جهاز (Auto radiography)

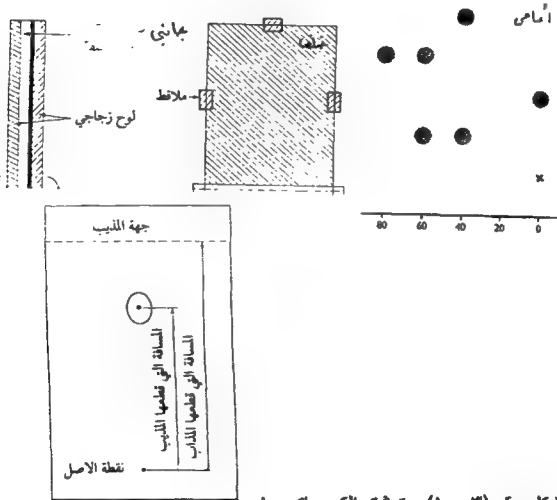
٤- طرق إظهار حيوية (Biological detection methods):
وتبني فكرتها على تثبيط أنزيمات معينة (Enzyme inhibition) بالجسم حيث يرش الكروماتوجرام بعد تجفيفه بمسحوق الإنزيم ومادة تفاعله الأساسية ثم ترش جواهر كشافة معينة سواء كانت تفاعل مع مادة تفاعل الأنزيم والتي لم يحللها لتثبيطه أو تتفاعل مع خلفية الكروماتوجرام حيث توجد جزيئات الإنزيم الغير مثبطة كما يحدث مع أنزيم الكولين استيريز (Cholinesterase enzyme) وجزيئات السموم الفوسفورية العضوية والكارباماتية العضوية والتي تثبط هذا الإنزيم.

فعلى سبيل المثال استعمال أزرق البروموثيمول كمادة مظهرة يؤدي لظهور مواقع التثبيط على الكروماتوجرام باللون الأزرق أما الخلفية فتظهر صفراء نتيجة لعدم تثبيط الأنزيم بها وتفاعل مع جوهر الكشف.

كما أن هناك بعض الكشفات يزال لونها في وجود أي حمض ينتج من مادة التفاعل نتيجة تحللها بواسطة الإنزيم والتي لم تثبط بواسطة السم الفوسفوري أو الكارباماتي أي أنه في هذه الحالة تكون خلفية مادة التفاعل عديدة اللون نتيجة تحللها بالأنزيم وانفراد حمض الخليك بينها تظهر بقعة تثبيط الأنزيم بالسم ملونة نتيجة لتفاعل مادة التفاعل مع الجوهر.

توثيق الكروماتوجرام (Documenting the chromatogram)

يجري ملاحظة الكروماتوجرام بعد عمليات الإظهار السابقة الذكر حيث يمكن وضع علامات دائرية بالقلم الرصاص في الحال حول مواضع البقع المطلوبة ولكن نظراً لأنه من الصعب وضع ملاحظات تعبر عن اللون والكثافة اللونية فإنه يمكن استعمال خريطة للألوان القياسية للمساعدة في تحديد الألوان وبعد ملاحظة مواضع البقع وألوانها يتم قياس معدل قيم السريان R_F أو قيم $R_F \times 100$ ثم يتم بعدها تصوير الكروماتوجرام حيث يعتبر التصوير من الطرق المفضلة لتوثيق الكروماتوجرام ، شكل رقم (٣-١٠).



شكل رقم (٣-١٠) : توثيق الكروماتوجرام

التحليلات الوصفية والكمية (Qualitative and Quantitative analysis):

بإستعراض الطرق السابقة الذكر والتي يمكن بها فصل مكونات مخلوط بغرض تعريفها نوعياً (Qualitative analysis) وذلك بجانب إستخدامها أيضاً في تنقية مكون معين أو ممتلئة من مستخلصي يحتوي على العديد من المركبات الأخرى المتداخلة معه و يتأتى ذلك من خلال قياس قيم معدل السريان لكل مركب من المركبات المفصولة ومقارنتها بقيم معدل السريان لمركبات قياسية (Standards) ومن هنا يمكن التعرف (Identification) أو التحليل النوعي أو الوصفي لهذه المكونات (Qualitative analysis) :

معدل السريان (R_f) = المسافة التي تحركها المركب من خط البداية حتى مركز البقعة / المسافة التي تحركها المذيب من خط البداية حتى خط النهاية

وهذه القيمة تكون أقل من الواحد الصحيح ولذا في بعض الحالات تضرب هذه القيمة في ١٠٠ ويعبر عنها ب $hR_f = (R_f \times 100)$ كما أنه في بعض الحالات الأخرى يمكن التعبير عن مواضع المواد المفصولة بقيمة نسبية لها (RR_f : Relative Rate of flow) بالنسبة لموضع مادة أخرى قياسية (x) وفي هذه الحالة قد تكون قيمته أكبر من الواحد الصحيح

$$= RR_f = \text{معدل السريان النسبي}$$

المسافة التي تحركها المركب من خط البداية حتى مركز البقعة /
المسافة التي تحركها المركب القياسي من خط البداية حتى مركز البقعة

وفي هذه الحالة تم فصل وتعريف عدد كبير من المركبات ثم اختير أقلها في قيمة معدل السريان واعتبارها الأساس الذي ينسب إليه باقي قيم معدل السريان تحت ظروف معملية ثابتة ومن ثم تم الحصول على جداول تحوي قيم معدل السريان (RR_f) للعديد من مركبات السموم العضوية. ويمكن تقدير كل مكون مسبق فصله (Separation) وتعريف أو تسميته (Identification) تقديراً كميّاً (Quantitative analysis) من خلال عدة طرق :

□ يتم قطع البقعة على حدودها المحيطية الخارجية ويتم استخلاصها (Extracted) بمذيب مناسب حيث يستخلص اللون المتكون والناتج من تفاعل جزيئات (تركيز) مكون البقعة مع الجوهر الكشاف ثم يتم تقدير الكثافة الضوئية لهذا اللون (Optical density) حيث تترجم الكثافة الضوئية

بعد ذلك إلى تركيز من خلال منحنى قياسي (Standard : Calibration curve) لهذا المكون وبتراكيزات متدرجة مع نفس الجوهر الكثفاف بطريقة مباشرة (Direct method) أي من علي المنحنى مباشرة أو بطريقة غير مباشرة بقسمة الكثافة الضوئية (O-D) علي الثابت العام لمنحنى هذا المكون (المركب) بالبقعة.

□ أو يتم قياس مساحة البقعة باستخدام بلاينيتر (Planimeter) وهنا نحصل علي مساحة البقعة (Spot area) والتي نترجم إلى تركيز من خلال منحنى قياسي يربط بين مساحة البقع الناتجة من عدة تراكيزات متدرجة وهذه التراكيزات ، ونترجم المساحة مباشرة من علي المنحنى أو باستخدام الثابت العام (K') .

□ أو قد يعامل الكروماتوجرام بالجليسرين فيتحول الكروماتوجرام لشبه منفذ للضوء (Semitransparent) وهنا يمرر الكروماتوجرام بعد تجفيفه علي جهاز قياس الكثافة (Densimeter) فيحول الكثافة اللونية بالبقعة نتيجة مرور شعاع ضوئي ذو طول موجي مناسب للون المتكون خلال البقعة ويخرج إلى خلية ضوئية تعطي قراءة الامتصاص أو النفاذ (Absorption or transmitting) ثم نترجم القراءة الناتجة بطريقة مباشرة أو غير مباشرة لتركيز من خلال عمل منحنى قياسي لعدة تراكيزات متدرجة وكثافة البقع والتي يتم قراءة امتصاصها أو نفاذها الضوئي علي نفس الجهاز.

العوامل المؤثرة علي قيم معدل السريان :

١-الوزن الجزئي للمركب المفصول:

حيث تتفصل المركبات ذات الوزن الجزيء المنخفض بسرعة عن المركبات ذات الوزن الجزيئي الكبير وذلك نتيجة صغر طاقتها الحركية .

٢-درجة إمتصاص المركب علي سيليلوز الورق:

حيث يميل الورق لإمتصاص المركبات الأكثر قطبية والعكس صحيح.

٣-درجة ذوبانية المركب بكل من الطورين:
فالمذيبات القطبية تذيب المكونات القطبية وتفصل علي مادة إمتصاص

غير قطبية والعكس صحيح .

٤-طبيعة الورق المستخدم :

نجد أن المذيب يتحرك بسرعة كبيرة علي الورق السميك عنه في حالة الورق الرقيق وكذلك بسرعة في الورق ذو النسيج المفتوح عنه ثم الورق المصقول. كما يؤثر الشكل الهندسي للورق سواء أكان مربع أو مستطيل علي معدل السريان . كما أن معدل السريان في اتجاه الخاصية الشعرية أسرع من الاتجاه المضاد بها .

٥-طريقة تجهيز الورق ومعاملته المتجانسة قبل تطويره يعطي سريان منتظم وسرعة في الفصل .

٥- طريقة الفصل المستخدمة:

لاتجاه التطوير أو السريان أثرة سواء أكان صاعد أو هابط أو أفقي حيث تقل قيم معدل السريان بالطريقة الصاعدة لكون حركة الطور المتحرك ضد الجاذبية الأرضية وذلك عن معدل السريان بالطريقة الهابطة والتي يكون فيها حركة الطور المتحرك مع تأثير الجاذبية و الخاصة الشعرية .

٦-التغير في تركيب النظام المتحرك أثناء الفصل:

يؤدي التغير في تركيب النظام المتحرك أثناء الفصل إلي إعطاء قيم معدل سريان لا تدل عن المكون المفصول وهنا فلا بد وأن يأخذ في الاعتبار درجة نقاوة وصلاحية المذيبات المستخدمة في التطوير ودقة نسب المزج إذا أستوي الفصل استخدام أكثر من مذيب في عملية التطوير .

٧-حدوث الاتزان قبل وأثناء التطوير أو السريان:

فتشيع جو الكابينة بأخرة النظام المستخدم وذلك قبل وضع الورقة بها يؤدي إلي سرعة الفصل وكفائه ،كذلك لدرجة الرطوبة والضغط داخل الكابينة تأثيره .

٨-زيادة تركيز المذاب:

حيث يؤدي زيادة تركيز المذاب (البقعة) يؤدي لإخفاض معدل السريان خاصة بأنظمة الامتصاص عن أنظمة التجزئ .

٩-درجة الحرارة:

حيث أن ارتفاع درجة حرارة المعمل والوسط المحيط بالكابينة يؤدي إلي زيادة قيمة معدل السريان لتأثيرها علي لزوجة المذيبات بالانخفاض حتى حد معين إذا زادت عنه يؤدي إرتفاعها لإختلاف في درجة ذوبان المكونات بالعينة فيؤدي لاختلاف في معامل التجزئ مما يتبعه اختلاف في معدل السريان فتتكون مناطق منضغطة.

١٠-تأثير تركيز أس أيون الهيدروجين (pH) :

حيث يتأثر معدل السريان بالمواد المتأينة في النظام المستخدم .

١١-تقليل المسافة ما أمكن بين خط البداية وسطح المذيب حتي لا يقل معدل السريان.

١٢-طول فترة التطوير (ارتفاع المسافة المتحركة).

وما هو جدير بالذكر أن تثبيت العوامل السابقة الذكر أثناء عملية التطوير يؤدي لإستعادة النتائج مرة أخرى (Reproducibility) لو تكرر الفصل أكثر من مرة . ولا غرابة أن نجد القيم الخاصة بمعدل السريان تختلف من باحث لآخر لنفس المادة وسبب هذا الاختلاف يرجع إلي عدم وصف النظام الكروماتوجرافي تماما والمتضمن :

- أبعاد الكابينة أو التناك المعد للفصل.
- نوع الورق ودرجته.
- اتجاه الفصل والنظام المذيبي المستخدم والمسافة التي تحول إليها.
- الحجم المستخدم من المذيب وتركيبه ومواصفاته.
- أي مواد سائلة أو أبخرة أدخلت علي النظام لتحقيق أهداف معينة.

- وقت الاتزان إذا وجد.
- درجة الحرارة.
- طبيعة المخلوط المراد فصله كروماتوجرافياً والمعاملات المسابقة عليه.

بعض الظواهر بالكروماتوجرام بعد إجراء التطوير والإظهار:

١- ظهور بقعة غير مستديرة (مفلطحة) :
حيث يلاحظ عند تطوير الأحماض والقواعد العضوية بمذيبات متعادلة إعطاء بقعة غير مستديرة وذلك لحدث تأثير للمركب كما أن بعض القلويدات والقواعد الضعيفة تكون بقع مستطيلة وأيضاً فإن وجود حمض الفورميك في النظام المتحرك يزيد من التأثير للأحماض الثنائية والعديدة الهيدروكسيل. ولمنع انتشار التفلطح يجب وأن يكون حجم البقعة التي يتم عليها التطوير صغيرة بقدر الإمكان كما قد يستدعي الأمر إضافة بعض الأحماض للطور المتحرك لمنع التأثير.

٢- تزييل البقعة (Tailing) :
ويعني ظهور ذيل بنهاية البقعة سواء على أنظمة الامصاص أو التجزئ وذلك نتيجة سرعة المذيب أو حدوث تغير غير عكسي في تركيب المذاب خلال هجرته وتفاعله على المذيب أو نتيجة لحدوث امتصاص قوي وعموماً لمنع التزييل يقلل من تركيز المذاب ما أمكن ذلك .

٣- وجود البقعة عند خط الأصل (Origin spread remaining) :
وذلك لانخفاض درجة ذوبان المكون في الطور المتحرك أو نتيجة لتكوين مركب غير ذائب مع شوائب الورقة أو المذيب أو لحدوث امتصاص غير عكسي على السيليلوز نتيجة لتفاعل المذاب مع الورقة (overload) وترسيب المذاب على الورقة فيترك متبقيات له عند نقطة الأصل .

٤- إختفاء بعض البقع :
وقد يرجع ذلك نتيجة لتأثر مكوناتها بالضوء أو الأكسجين وتحولها إلى مشتق لا يتفاعل مع الجوهر الكشاف.

٥- حدوث انتشار جانبي للبقعة (Lateral spread) :
حيث يحدث إنتشار جانبي للبقعة خاصة في حالات الغمر المكثف للكروماتوجرام .

٦- تعدد البقع (Multiple zones) :
حيث يتكون أكثر من بقعة لمادة واحدة وذلك لعدم الاتزان بين المركبات وأيوناتها وهو ما يلاحظ مع معقدات الأמיד ويكون ذلك نتيجة :
▪ وجود المذاب في صور أو أشكال أيونية متعددة.
▪ أكسدة المذاب أثناء التطوير.
▪ بلمرة المذاب.
▪ وجود مشابهات للمذاب (Cis & Trans)

٧- تكون لون في أماكن لم يكن المركب فيها أساسا وهذا راجع إلى عدم استخدام الجوهر المناسب وكذا المذيب المناسب وهو ما يجعل البقعة تنتشر وتحرك بعيداً عن مكانها الأساسي.

٨- ظهور خط طويل غير محدد:
وهذا يحدث عند فصل بعض الأحماض الأمينية التصاعدية والموجودة في صورة أيونية خاصة عندما يجري التصعيد في مذيب متعادل ويمكن التغلب علي هذه المشكلة باستخدام مذيب ذو درجة حموضة عالية أو منخفضة.

التبادل الأيوني السيليلوزي في الكروماتوجرافي الورقي (Ion Exchange cellulose's in paper chromatography)

وهو تطور للكروماتوجرافي الورقي حيث أنه من المعروف أن السيليلوز نفسه له مقدرة تبادلية للأيونات خفيفة جداً ترجع إلي محتواة من مجاميع الكربوكسيل وقد أجريت بعض التجهيزات الكيميائية علي الورق لجعله ذو مقدرة عالية علي تبادل الأيونات ومن أهم هذه التجهيزات :

- السيليلوز المؤكسد حامضياً (Acid oxidized cellulose)
- كاربوكسي ميثيل سيليلوز (Carboxy methyl cellulose)
- أمينو إيثيل سيليلوز (Amino ethyl cellulose)
- داي إيثيل أمينو إيثيل سيليلوز (Diethyl amino ethyl cellulose)
- أكسي سيليلوز (Oxy cellulose)
- سيليلوز فوسفات (Cellulose phosphate)
- إسترات أحماض السيليلوز (Acid esters cellulose)
- (Anion exchange cellulose)

والتبادل الأيوني السيليلوزي يجمع بين مميزات التبادل الأيوني (الاستفادة من الخواص الإليكترونية الكيميائية والثوابت الإليكترونية وما يتعلق بهما من تأثيرات تنعكس علي الفصل الكروماتوجرافي) ومميزات الورق الكروماتوجرافي (التوزيع التجزيئي و الأمصاص) ولقد أظهرت المخاليط الغير عضوية والأحماض الأمينية نجاح كبير في هذا المجال.

وما هو جدير بالذكر أن التنكات والجارات المستخدمة في الفصل بالورق الكروماتوجرافي تستخدم أيضاً في هذا النوع كما أن معدل السريان السريع نسبياً للمذيبات المائية (التي حلت محل المذيبات العضوية) وقصر فترة الفصل أو التطوير أعطت مميزات أكثر للتبادل الأيوني خاصة في طرق الفصل الصاعدة .

عملية التفتيط (Spotting) :

لا يوجد اختلاف كبير عما سبق الحديث عنه في حالة كروماتوجرافي

الورق العادي ولكن قد يحدث بعض التحويرات البسيطة حيث أنه ليس من الضروري تحديد حجم البقعة من خلال إضافة المخلوط علي دفعات يتخللها عمليات التجفيف للبقة قبل إجراء فصل الكروماتوجرام (في حالة الكروماتوجرافي الورقي العادي) وذلك لأن المواد المراد فصلها تنمص بدرجة كبيرة علي أماكن محددة في السيليلوز معتمدة علي الأيونات المنفصلة في المخلوط والتي تتبادل مع الأيونات المملوكة علي الراتنج وكذا درجة حموضة المخلوط المفصول.

المحاليل القياسية (Standard Solutions) :

حضرت العديد من المخاليط الغير عضوية محتوية كل منها علي ٢ ملج معدن / ١ ملل ١ حمض هيدروكلوريك ١ عيارى وبالنسبة للأحماض الأمينية ٢ ملج حمض أميني / ١ ملل حمض هيدروكلوريك ٠.١ ع .

تجهيز الورق (Preparation of paper) :

غالباً ما يكون النظام الأيوني للورق السيليلوزي المستخدم للتبادل الأيوني غير مناسب للاستخدام الفوري حيث لا بد بل من الضروري وضع الوسط المتبادل (Exchanger) في ملح هيدروجيني أو دورة من أملاح الهيدروكسيل قبل الاستخدام .

ومن أنسب الطرق وضع الورقة في جار وإجراء عملية الغسيل الصلبد بالملح المناسب ويستمر ذلك طول الليل وتتوقف ظروف الغسيل تبعاً لنفس المواد وطبيعتها.. ويجب أن تغسل الورقة بالماء العادي بعد المعاملة السابقة إلا في حالة المواد المتطايرة ولو أنها خلقت الكثير من المشاكل خاصة مع المواد المتبادلة الضعيفة .

ويجب الأخذ في الاعتبار إعطاء الفرصة للتخلص من المذيب الأول تماماً قبل البدء في الغسيل بالمحلول الثاني وخاصة في حالة ضرورة الغسيل بأكثر من مذيب .

كما أن هناك صعوبات تنتج أحياناً عند التخلص من الأحماض أو القلويات من الأوراق ولذا يفضل أن تكون عمليات الغسيل بالأحماض أو القواعد المتطيرة.

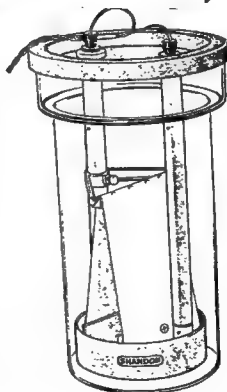
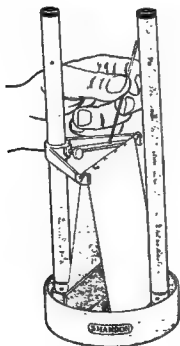
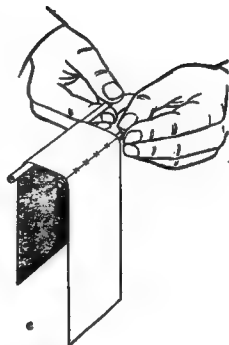
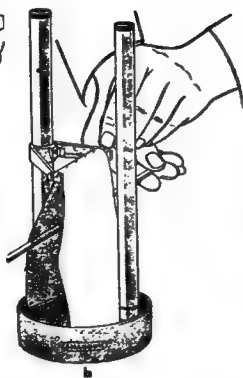
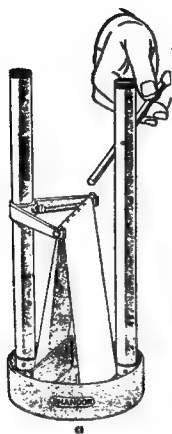
الكروماتوجرافي الأيوني المتبادل ذو الاتجاهين

(Exchange chromatography - Two dimensional ion)

وهذه التقنية لا تحقق ما حققته في الكروماتوجرافي الورقي العادي وذلك لأن معدل تحول سلسلة من الأيونات لا يتوقف على طبيعة المذيب المستخدم في الفصل ولو أنها نجحت في حالات قليلة قد يتداخل فيها أيونات المذيب مع أيونات المخلوط المراد فصله كما في حالة استخدام مخلوط من كلوريد الأمونيوم / هيدروكسيد الأمونيوم كوسط تصعيد لفصل مخلوط من كاتيونات غير عضوية حيث تصعد الأمونيا.

الجواهر الكشفية للبقعة (Chromogenic agents) :

من أكثر الجوار شيوعاً في الكشف عن الأيونات غير العضوي هو حمض بنتا سيانو أمينو فيرو روبيونيوك وقد يستخدم كذلك كبريتيد الأمونيوم لإظهار العديد من الأيونات الغير عضوية أما الأحماض الأمينية فيستخدم معها الننهيدرين (Ninhydrin) في الكلوروفورم المحتوي على ١٠% حامض خليك تلجى .



ثالثاً : كروماتوجرافي التفريد الرقيق : الألوواح ذات الطبقة الرقيقة
(Thin Layer Chromatography : T L C)

تعتبر طريقة الكروماتوجرافي ذو الطبقة الرقيقة من أشهر الطرق الكيميائية التحليلية المتبعة الآن ولعلها تلى في الانتشار وكثرة الاستعمال طريقة الكروماتوجرافي الغازي (Gas chromatography) حتي أنها تستخدم كوسيلة تأكيدية للكروماتوجرافي الغازي (Confirmatory test)

وهذه الطريقة بسيطة وسريعة وأكثر تخصصاً ونقّة من طريقة الكروماتوجرافي الورقي (Paper Chromatography) ولعل وجود أعداد كبيرة من مواد الامتصاص (adsorbents) مع إمكانية تغيير ظروف العمل من أهم الأسباب التي أعطت العاملين بهذه الطريقة مرونة كبيرة في تغيير الظروف للوصول إلى أكفاً فصل في كل حالة من الحالات ولعل سرعة إنتشار هذه الطريقة وكثرة استعمالها هو الدليل الواضح على مدى قبول هذه الطريقة في تقدير عديد من السموم والملوثات البيئية بمكونات النظام البيئي المختلفة .

كما تستخدم أيضاً كطريقة لتأكيد النتائج المتحصل عليها من تقديرات الكروماتوجرافي الغازي في حالة عدم توفر جهاز GC - MS وكذلك تستخدم كأحدى طرق تنقية الكيمائيات قبل خطوات التعريف والتقدير الكمي . وفي هذه الطريقة نجد أن القوى الرئيسية التي تؤثر وتتحكم في هذا النوع من الفصل من قوى الإمتصاص (adsorbants) والتوزيع التخزيني ويوضح الجدول رقم (٣-١٠) مقارنة لميكانيكيات الفصل الكروماتوجرافي للطبقة الرقيقة من حيث نوع المركبات المفصولة وكل من الوسط الثابت والمتحرك وزمن التطوير .

جدول رقم (٣-١٠) : ميكانيكات الفصل في كروماتوجرافي الطبقة الرقيقة

وجه المقارنة	الامتصاص Adsorption	التجزئة Partition	تجزئة عكسي Reverse Phase Partition
١ - نوع المركب المفصول	هيدروفوبي (HYDROPHOBIC) وهي مواد كارهة للماء ومحبة للدهون عديمة القطبية أو لها درجة ما من القطبية .	هيدروفيلي (HYDROPHILIC) وهي مواد محبة للماء وكارهة للدهون	مركبات قريبة من الهيدروفوبية
٢ - نوع الطبقة المستعملة كوسط ثابت	سيلكاجيل - أكسيد ألومنيوم كمادة أمتصاص نشطة	سيلكاجيل - سيلكاجيل غير منشطة مادة منمصة تحتوى على الماء أو المحاليل المنظمة أو المحاليل عضوية عالية القطبية غير منشطة	سيلكايلوز - سيلكاجيل كمادة منمصة تحتوى على محاليل غير قطبية وتستخدم بدون تنشيط
٣ - النظام المتحرك	منبهات عضوية كثيرة	محاليل عضوية غالباً ما تكون مشبعة بالماء أو المنظم (Buffer)	محاليل قطبية
٤ - الورق المستخدم بالتطوير	٢٠ - ٤٥ دقيقة	٦٠ - ٩٠ دقيقة	٦٠ - ٩٠ دقيقة

أساسيات الطريقة

تعتمد هذه الطريقة على تطبيق مخلوط مكونات العينة مجال الفصل والتقدير على طبقة رقيقة من المادة المدمصة الموجودة على لوح زجاجي حيث يتم التطوير داخل خزانة الفصل والتي تحتوى على المذيب المناسب لاجراء التصعيد أو الفصل والذي يمثل الطور المتحرك . وبحركة المذيب خلال اللوحة فإنه يحمل معه مكونات المخلوط حيث يتم الفصل على مسافات متباينة من نقطة بداية سريان المذيب : نقطة البداية وحتى نقطة نهاية سريان المذيب والسابق تحديدها فى التجارب الأولية : نقطة النهاية ومن ثم ينتج عن ذلك عدة بقع يمكن الانتهاء إلى تعريفها بمعرفة قيم معدل السريان (Rate of Flow : R_f) ومقارنتها بقيم معدلات السريان لمركبات قياسية على درجة عالية من النقاوة تم فصلها تحت نفس الظروف . وتتلخص خطوات هذه الطريقة فى النقاط التالية ، شكل رقم (٣ - ١١) .

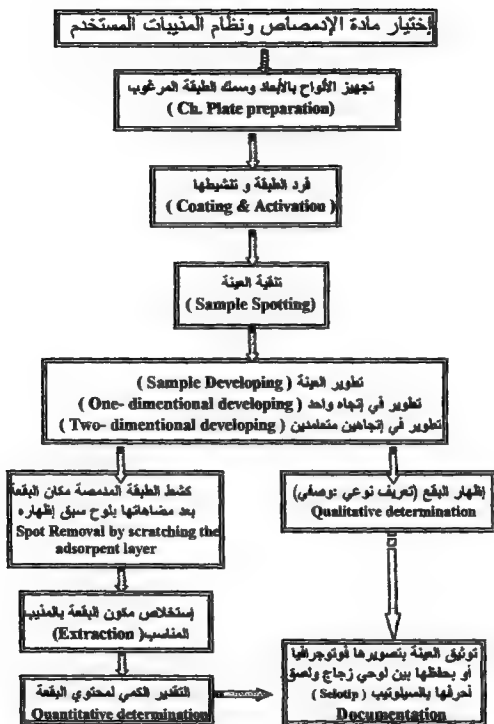
يتم تغليف الواح زجاجيه بمقاسات معينة (٥×٢٠ و ١٠×٢٠ و ٢٠×٢٠ سم) وذلك بعد تنظيفها جيداً بغسلها بالماء والصابون الدافئ والنقع لفترة ثم غسلها بالماء المقطر بعد ذلك فبالأسيتون ثم تجفف .

ويتم فرد طبقة رقيقة (Thin layer) ذات سمك معلوم يتراوح بين ٧٥-١٢٥ ميكرون ومتجانسة السمك فى أي جزء منها أى (Thin Homogenized Layer) من مادة الامتصاص (Adsorbent material) كالسيليكا جيل بأنواعه وأكسيد الألومنيوم بأنواعه والسليولوز والترتبة الدياتومية وسليكات المغنسيوم ، شكل رقم (٣-١٢) أو قد تباع هذه الألواح مفردة جاهزة وهنا يوضح على العبوة نوعية مادة الإمتصاص وسمكها .

ويتم حساب كمية المادة المدمصة واللازمة لكل شريحة من خلال حساب سمك الطبقة المراد فردها على اللوح الزجاجي فى مساحة اللوح :

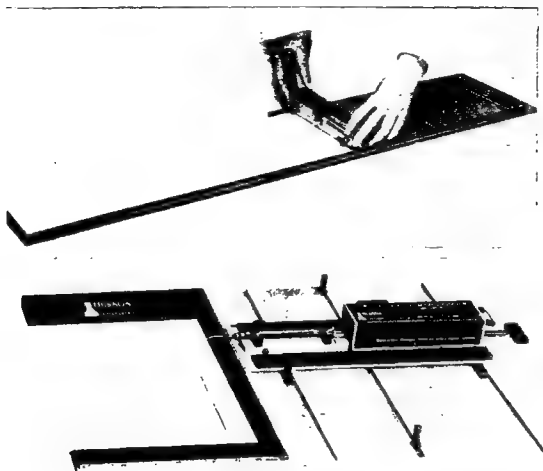
$$\text{كمية مادة الامتصاص بالجرام / لوح} =$$

$\text{سمك الطبقة (مم)} \times \text{طول اللوح (مم)} \times \text{عرض اللوح مم} = \text{مم}^2$
وتخلط هذه الكمية مع ضعف حجمها ماء مقطر وترج لثلاث دقائق وتعجن ثم يترك لثلاث دقائق أخرى قبل فردها حتى تخرج فقاع الهاء.



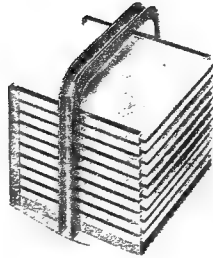
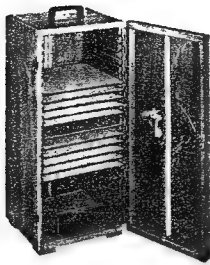
شكل رقم (٣-١١) : خطوات الفصل بالتفريد اللوني الدقيق

ويتم الفرد بواسطة جهاز (Thin Layer applicator) على درجة السمك المطلوبة سواء أكان استخدام للجهاز يدوي أو من خلال استغلال ضغط المياه وغالباً ما يكون السمك إحدى الدرجات التالية : ٠,٢٥ - ٠,٥٠ - ٠,٧٥ - ١,٠ ملم وقد يضاف للعجينة نسبة ٥% كبريتات كالسيوم بغرض تحسين خواص وشدة تماسك الطبقة على اللوح .



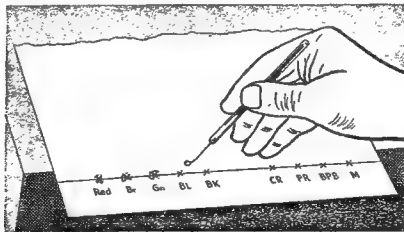
شكل رقم (٣-١٢) : جهاز فرد الطبقة الدقيقة (Thin Layer applicator)

ويتم تجفيف الألواح بعد فردها في فرن على درجة ١٠٠ م / ٣٠ دقيقة ثم تحفظ بعد ذلك في مجفف كلوريد كالسيوم حتى لا تمتص الرطوبة الجوية مع مراعاة أن تكون الأفران مخصصة لهذا الغرض وليست للاستخدام الشامل بالمعمل حتي تتلاشي تلوثها ، شكل رقم (٣-١٣) .



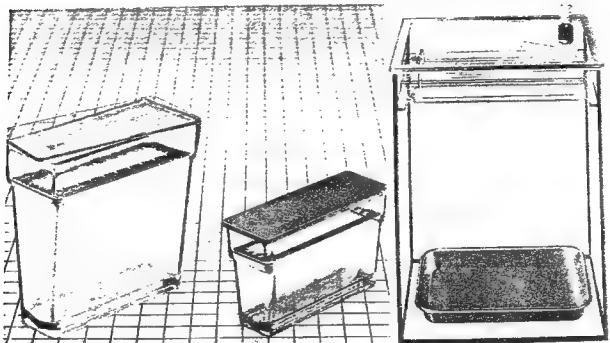
شكل رقم (٣-١٣) : الحامل الألواح المجفف والمجفف و حامل التخزين

تتم عملية تنقيط مخلوط مكونات العينة المراد فصل مكوناته عن بعضها بغرض تعريفها (Identification) ثم تقديرها كميًا (Quantitative determination) أو إن كان بغرض فصل مكون ما من مواد متداخله معه ويراد التخلص منها (Clean up) . ويتم التنقيط على إحدى جوانب اللوح وعلى بعد ١,٥ - ٢ سم منه حيث تكون النقطة على مستوى خط وهمي يسمى بخط البداية (Start line) ، شكل رقم (٣-١٤) كما تتم معها تنقيط المركبات القياسية (Standards) في حالة ما كان متواجس أو متوقع نوعية المكونات المكونة للمخلوط .



شكل رقم (٣-١٤) : عملية تنقيط الألواح بطريقة نصف أوتوماتيكية

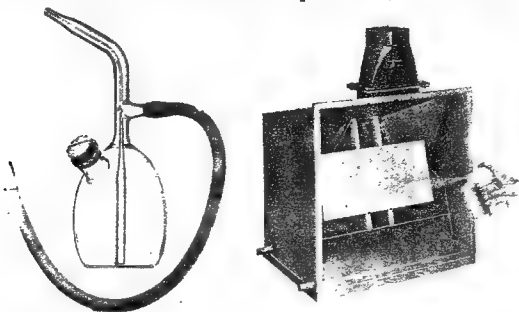
وتجرى عملية التطوير (Developing) وذلك بوضع النظام المتحرك (Mobile system) وتركه فترة بحجرات التطوير (الكابينة : التناك) مغطى قبل وضع الألواح ثم توضع ويتم قفلها بإحكام جيد وتترك لفترة حتى يرتفع النظام لأعلى لمسافة مناسبة (Ascending development) وهنا يرفع اللوح من التناك ويجفف مع تعليم خط النهاية (Front line)، شكل (٣-١٥).



شكل رقم (٣-١٥) : أنواع حجرات الكروماتوجرافي ذات الألواح .

تجرى عملية الإظهار (Visualization) حيث يتم رش اللوح بإحدى أنواع الجواهر الكشفية المناسبة لنوع المكون المراد فصله وتعريفه ومما هو جدير بالذكر أنه يمكن إجراء ما سبق تماماً ولكن بغرض إجراء عملية تنقية لمكون ما متداخل معه مركبات أخرى (Clean up) وليس بغرض التعرف والتقدير وذلك بوضع المركب في صورة شريحة أو حزمة (Stroke : band) وليس في صورة نقط لإمكان تنقية أكبر قدر ممكن من العينة ثم تجري عملية تطويع (Development) ثم يتم إظهار (Detection) جزء أو شريط رأسي من اللوح ولا

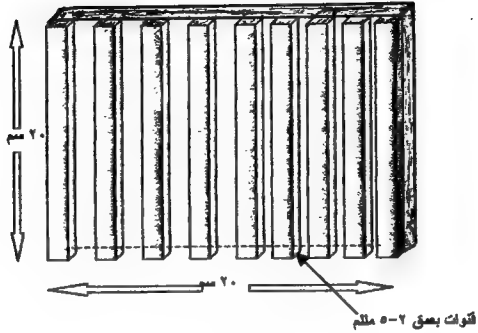
يتم إظهار اللوح كله بغرض معرفة أماكن المكونات المراد تنقيتها حيث تكشف هذه المسافات بعد ذلك وتجمع في أنابيب إختبار حيث يتم إزابتها في المذيب المناسب لإستكمال باقي عمليات التحليل ، شكل رقم (٣-١٦) .



شكل رقم (٣-١٦):أنظمة رش محاليل الإظهار الملونة على الكروماتوجرام .

ولقد كان لهذه التقنية (التنقية) أثرها في تطوير شكل اللوح الزجاجي لينتاسب مع عملية التنقية وسمي بلوح الكروماتوجرافي القنوي (Chanal plate Chromatography) حيث يكون شكل اللوح سميك يصل سمكه من ٧-١٠ ملم وله نفس الأبعاد السابقة (٢٠ x ٢٠ سم) وبها تسعة قنوات رأسية بعمق ٢ ملم وعرض ١ سم ، شكل رقم (٣-١٧) حيث يتم عليه فرد عجينة طبقة الامتصاص ثم تكشف الزائد من العجينة عن سعة هذه القنوات بواسطة سكين أو أسبابتولا ذات طرف طويل مستقيم حاد ثم تدخل الفرن بعد ذلك لتنشيطها على درجة حرارة ١٣٠ م / ساعة بعدها تترك لتبرد بجو المعمل ويتم مسح أى آثار من مادة الامتصاص عليها ويلاحظ أن التجاويف الموجودة في اللوح تحقق نظام للعمود المفتوح ويجب الأخذ في الإعتبار نظافة المذيبات ومواد الامتصاص منعاً للتلوث .

هيدروكربونات عضوية كيميائية و مشتقات البوربا	١- فرش كروماتوجرام السيليكا جل بمحلول ٥٠% حمض كبريتيك ثم تسخن لدرجة ١١٠°م / ١٥ د. ثم يبرد و فرش بمحلول النتروز (١ جم نترات صوديوم + ٢٠ ملل حمض هيدروكلوريك ٠.٢ ع حيث يخلط معا قبل الرش مباشرة) ثم محلول ١% ١- نافتول فتظهر البقع بلون البنفسجي مزرق
	٢- فرش بمحلول يرومين ثم الفلوروسين .
	٣- فرش بمحلول رودامين ثم التعويض للأشعة فوق البنفسجية (U.V)
هيدروكربونات عضوية كيميائية و مشتقات أكسجينية.	١- فرش الكروماتوجرام السيليكا جل (G) بمحلول ٠.٢ جم من ٦٠.٢- داي بروكسين كلوراميد في ٢٠ ملل كلورفورم ثم يسخن ١١٠°م / ١٥ د. ثم فرش بمحلول منظم (٠.١ عاري بورات صوديوم في الماء المقطر) .
	٢- فرش بمحلول نترات الفضة ثم محلول ١- نافتول .
	٣- فرش بمحلول فثالين ثم محلول حمض الكبريتيك .
	٤- فرش بمحلول بار- داي ميثول أمينو بنزالهيد .
حمض الكلو فينو كسي و مشتقاته الميثولية	فرش ألواح الألومنيوم والمطوره بالهكسان والأسيتون تريل بمحلول نترات الفضة (٠.١ جم نترات فضة في ١ ملل ماء مقطر ثم ٢٠ ملل من فينو كسي إيثانول وخفف بالأسيتون حتى ٢٠٠ ملل مع قطرة فوق أكسيد الهيدروجين ثم يعرض للأشعة فوق البنفسجية فتظهر بقع بني
تراي أرينات	١- عملية كلورة ثم الرش بالتلوين ثم يدور البوتاسيوم ونترات الفضة
	٢- استخدام Brilliant green والبرومين .
مركبات داي نيترو فينول اليوراسيل	١- الرش بمحلول كلوريد القصديروز ثم بار- داي ميثول أمينو بنزالهيد .
الداي ثيكرامات	٢- الرش بهيدروكسيد البوتاسيوم ثم التعرض للأشعة فوق البنفسجية
	استخدام Brilliant green والبرومين
كربوهيدرات إستيرويدات و إ- جليكوزيدية الدهنيدات و كيتونات	١- رش بمحلول كلوريدا النحاس (2 cncI) ثم الهيدروكسيل اميد .
	٢- الرش محلول صوديوم اريد .
	محلول انيسالدهيد (anisaldelyde) في حمض الخليك أو حمض الكبريتيك
	محلول ثلاث كلوريد الانتيمون في الكلوروفورم
	محلول ٠.٢- ٤ داي نيترو فينول هيدراتين (24-DNPH)
قلويات وقواعد الفينولات	الجوهر الكشف الخاص يتفاعل Deagendorff
أحماض أمينية سكريات أمينية أمينو فوسفاتيدات ليبيدات وفيتامين أ أحماض	محلول كلوريد الحديد ٢%
	محلول النيهيدرين (Ninhydrine)
	محلول نترات الفضة وهيدروكسيد الأمونيوم
	محلول نترات الفضة وهيدروكسيد الأمونيوم
	بروموكريزول البنفسجي
	بروموكريزول جرين



شكل رقم (٣-١٧): لوح التنقية ذو القنوات (Chanal plate Chromatography)

ويجب الأخذ في الاعتبار أن طرق التفريد اللوني الرقيق تستخدم كطرق تأكيدية (Confirmatory test) للنتائج المتحصل عليها من الكروماتوجرافى الغازى (Gas Chromatography) خاصة مع النتائج الخاصة بمتبقيات السموم (Toxic Residues) .

كما أنها تعتبر إحدى الطرق الرئيسية والتي يعتمد عليها المحلل الكيميائى (Analyst) فى فصل وتعريف وتقدير متبقيات السموم لأجزاء فى المليون ويدقه بالغة فى حالة عدم وجود جهاز كروماتوجرافى بمعمله ، جدول رقم (٣-١٠) .

جدول رقم (٣-١) يوضح قيم معدل السريان ($100 \times R_F$) للسموم على
الفلورسبل بعدة أنظمة مختلفة

المركب المنفصل	اسيتون تولون ٩:١	تولوين	داي إيثيل إيثير:مكسان ٨٥ : ١٥	داي إيثيل إيثير:مكسان ١٥:٨٥	مكسان
Hexachlorobenzene	90	90	80	76	70
Aldrin	90	90	77	71	61
Chlordane	90	90	69, 64, 57	69, 48, 22	20 28, 37, 45
DDE	88	87	80	69	51
Isobenzan:1-chloro-2,2-bis(4-ch.ph)	90	90	78	71	48
Ethylene	89	88	78	69	48
Quintozene	89	87	82	68	43
DDT	88	87	67	58	40
α - BHC	86	85	68	61	35
γ -BHC	87	86	61	51	26
TDE	86	83	63	46	24
Trifluralin	88	88	76	74	19
Pentachlorophenyl acetate	87	80	65	55	19
Benfluralin	90	83	74	63	12
Bromophos - ethyl	84	83	64	57	13
Dichlofenthion	89	78	65	57	7
Dursban	89	77	65	55	3
Fenpropr buty 1	87	74	60	50	3
4,4dichlorobenzophenone	87	63	58	47	2
Endrin	85	74	57	39	9
Dieldrin	85	75	53	39	7
Ethion	89	79	50	33	2
Dicofol	87	63	48 (60)	32 (50)	4
Fenoprop 1	84	62	48	34	4
Fenoprop methy 1	86	57	50	31	2
2,4,5-T n-butyl 1	86	57	50	31	2
Democap	88	61	50	30	0
2,4,5-T isobutyl	87	52	50	32	0
2,4,5-T isopropyl	87	53	50	32	0
Tetradifon	87	65	47	30	2
Bromoxynil octanoate	86	57	46	28	0
2,4,5-n propyl	87	49	45	27	0
Nitrofen	85	78	43	26	2
N,N-Dimethyl-p-phenylazoaniline	84	42	41	26	0
2,4,5-T ethyl	86	43	41	25	0
2,4-D sec-butyl	83	51	44	23	0
Parathion	85	51	38	23	4
2,4-D isobutyl	86	43	39	21	0
Lindorm	73	45	25	21	2
2,4-D n-butyl	84	74	37	20	0

المركب المفصول	لستون تولون ٩:١	تولون	دای پیتل پیش: مکسان ٨٥ : ١٥	دای پیتل پیش: مکسا ن ١٥:٨٥	مکسان
2,4-D isopropyl	84	46	38	19	0
2,4,5-T methyl	82	43	33	18	1
2,4-D ethyl	82	43	31	17	0
Phenothiazine	75	65	28	16	1
2,4-Dichlorophenol	59	37	27	18	4
8-BHC	84	80	28	14	4
Diazinon	84	30	28	14	2
2,4-D methyl	79	32	21	13	0
2,4,5-T butoxy ethyl	83	26	23	11	0
A-Naphthol	63	29	23	11	2
3,4-Dichloroaniline	84	42	13	7	4
Mercapto diethyl	65	23	22	7	0
Dioxuthion	86	32	17	8	3
Malathion	79	22	14	5	2
2,4-D butoxyethyl	84	14	13	4	0
Folpet	80	27	12	0	0
p-phenylazomilme	68	24	10	4	0
Trichlorophenol	86	13	4	3	2
Captan	70	13	6	0	0
Linuron	68	11	5	2	0
Dithianon	81	13	0	0	0
Imidati	73	10	3	0	0
Carbaryl	(64)	11 (30)	4 (24)	1 (11)	0
Amdrine	59	10	6	4	1
2,4-Dichlorophenoxy ethanol	52	8	3	2	0
Propazine	60	6	5	0	0
Azinphos-ethyl	73	5	4	0	0
Azinphos-methyl	68	4	2	0	0
Atrazine	60	5	4	2	0
Thiram	45	8	5	2	0
Dazomet	45	8	1	0	0
Simazine	43	1	0	0	0
Cyolime	41	3	3	2	0
4-Nitrophenol	35	5	4	3	1
Crotxyphos	41	0	0	0	0
Demeton-methyl	39	3	1	0	0
Diuron	41	0	0	0	0
Bromacil	41	0	0	0	0
Monuron	35	0	0	0	0
Fluometuron	33	3	2	0	0
Methomyl	25	6	0	0	0
Fenuron	25	3	0	0	0
Haloxon	25	0	0	0	0

المركب المفصول	اسيتون تولون ٩:١	تولوين	دای ایتیل پیشتر: هکسان ٨٥ : ١٥	دای ایتیل پیشتر: هکسا ن ١٥:٨٥	هکسان
Coumaphos	14	6	5	0	0
Dimethoate	17	2	0	0	0
Thiabendazole	11	0	0	0	0
Warfarin	11	0	0	0	0
Trichlorofen	7	0	0	0	0
Pentachlorophenol	7	0	0	0	0
Amitrole	0	0	0	0	0

توثيق الكروماتوجرام (Documentation)

يمكن توثيق الكروماتوجرام بطرق متعددة منها التصوير الفوتوغرافي والذي يعتبر من الطرق المفضلة لتوثيق الكروماتوجرام وعادة ما يرفق مع الكروماتوجرام الموثق جدول لتسجيل البيانات التالية :

اسم ومكان المعمل.....	تاريخ التطوير.....	رقم الكروماتوجرام.....
العينة.....	تركيز العينة.....	أبعاد الشريحة.....
الطور الثابت.....	الطور المتحرك.....	سمك الطبقة.....
طول مسافة التطوير.....	درجة حرارة التطوير.....	النقطة.....
طريقة الاظهار :		
♦ كيميائية.....		
♦ طبيعية.....		
♦ إنزيمية.....		
♦ وجود معاملة هزازية من عدمه.....		













تعريف المركبات : .

حيث يتم تعريف لون مركبات البقع باستخدام مفتاح (Nybom key)
لتميز ألوان البقع بالكروماتوجرام الموثق ، شكل رقم (٣-١٨) :

- فإذا كانت البقعة مكثفة واضحة الحدود تعلم بدائرة كاملة ○ .
- وإذا كانت البقعة غير مكثفة وغير واضحة الحدود تعلم بدائرة مقطعة ○ .
- أما لون البقعة على الكروماتوجرام الموثق فتوضح بالطرق التمثيلية التالية :

أزرق	أحمر	ألوان رئيسية (Main colours) : أصفر

• ألوان متوسطة (Intermediate colour):

			
بنى	أخضر	بنفسجى	برتقالى
			
أخضر مزرق Greenish blue	أخضر مصفر Greenish yellow	أحمر غامق Dark reddish	أحمر مصفر Reddish yellow
			
أبيض مخضر Green white	بنى غامق Bronish dark	بنى مصفر Boonish yellow	أخضر غامق High green

وتتماز طرق التفريد اللوني الرقيق بالآتى :

- إمكانية فصل كمية أكبر من تقنيات المكونات غير الطرق الأخرى (الكروماتوجرام الورقى)
- إمكانية التحكم فى درجة الحرارة ولو أن ليس مطلوب التحكم فيها بدقة كما فى الكروماتوجرام الورقى .
- درجة غليان النظام المتحرك من ٥٠-١٢٠ م° وإلا يتبخّر بسرعة .
- يمكن إزالة أو كشط (Abrasive) للطبقة المحتوية على البقعة .
- يجب أن تذاب العينة فى مذيب على الأقل بنسبة ١% قبل عملية التفتيط حتى يكون تركيز المحلول الناتج ١% على الأقل .
- يتراوح حجم العينة المنقطة فى البقعة بين ١-١٠ ميكروليتر على طبقه سمكها ٠,٢٥ ملليمكرون مع مراعاة أن زيادة التركيز بالبقعة أو زيادة حجمها يؤدى لنقص حساسية الفصل فتتقبط تركيز عالى قد لا يتوافق مع النظام المتحرك فلا يتحملها علاوة على حدوث الترييل وبالتالي صعوبة تحديد مركز البقعة .
- صغر حجم كابتنة التفريد اللوني الدقيق يؤدى إلى درجة عالية من التشبع (Saturation) بأبخرة النظام المتحرك فلا يحدث اختلاف

(إنخفاض) فى معدل السريان ويزداد هنا معدل السريان وبالتالي ترتفع قيمة معدل السريان لزيادة التشبع (الضغط البخارى) لمذيبات النظام المستخدم .

• سرعة الفصل الملحوظة عند مقارنتها بالفصل الورقى الكروماتوجرام وذلك لوجود الخاصية الشعرية لمادة الإمتصاص علوة على قوة الجذب السطحى للوح الزجاجى .

• إمكانية استخدام المواد المظهرة (Chromogenic agents) والتي تسبب تآكل الأحماض المركزة .

• إمكانيه الاختيار الواسع لنوعية مادة الإمتصاص وفردها والتي تتناسب مع نوعية المادة من حيث درجة قطبيتها وحامضيتها أو قاعديتها ، فالمواد الهيدروفوبية والمواد المتطايرة تفصل بسرعة وسهولة من خلالها .

• كذلك تظهر معها المواد الفلوروسية أكبر وضوحاً عن الورق كما أن الفصل من خلالها يكون أكثر وضوحاً مع التعرض للأشعة فوق البنفسجية .

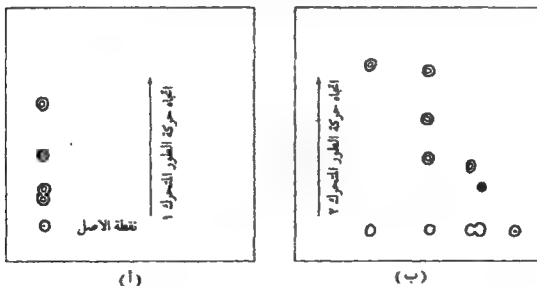
• يمكن حفظ العينات التى تم وضعها وإظهارها على الألواح وتوثيقها (Documentation) سواء بتصويرها فوتوغرافياً بين شريحتين زجاجيتين ثم تلصق الأحرف الأربعة بشريط لاصق (Sekotip) فيعزل البقع المظهرة عن الجو المحيط الخارجى .

• يمكن استخدام هذه التقنية فى التقدير الكمى (Quantitative analysis) حيث يمكن تقدير أي مكون مفصول سواء قبل إظهاره (من خلال التعرف على مكانه من خلال شريحة أخرى ثم إظهارها) أو بعد الإظهار حيث نكشط (scraped) الطبقة الموجودة فيها العينة (من على محيطها الخارجى) ويجمع الكشط فى أنبوبة اختبار ويضاف إليها ٣ ملل من المذيب المناسب على الكشط فتذيب اللون بالبقعة والذي يتم تقديره على طول موجى مناسب ثم نترجم قراءة الكثافة اللونية الناتجة (Optical density) إلى تركيز من خلال منحنى قياس (Standard curve) .

كروماتوجرافى الطبقة الرقيقة ذات البعدين (Two- dimensional Thin Layer Chromatography)

حيث تتم عمليات التنقيط (Spotting) للمركب المراد فصله وتعريفه أو تقديره كميًا فى إحدى أركان اللوح ققط ثم يتم تطويره (Developing) بنظام الفصل المرغوب لمسافة معينة ثم يزال الكروماتوجرام من الكابينة الكروماتوجرافية ويجفف ثم يعاد وضعه فى الكابينة مرة أخرى ولكن فى وضع متعامد على الوضع السابق أي يدار ٩٠° ليتم تطويره للمرة الثانية سواء بنظام الفصل : الطور المتحرك الأول أو باستخدام طور فصل آخر ، شكل رقم (٣-١٨) .

وتقيد هذه الطريقة عندما تتفصل مكونات عينة أو مخلوط معين ويكون مركبين منهم قيم معدل سريان قريبة من بعضهما بما يجعلهما يلتصقا بقمتهما أو التأكد من أن بقعة تم إظهارها تحتوى على مركب واحد فقط وليس مركبين قريبين فى معدل سريانهما فملتصقان فى صورة بقعة كبيرة نسبياً وهذا ما يحدث عندما تكون المسافة بين خط البداية والنهاية ليست كبيرة نوعاً ما أو لعدم توافق الطور المتحرك معها



شكل رقم (٣-١٨): الفصل فى إتجاهين

ويعتبر استخدام هذه التقنية أيضاً هامة للكشف عن بعض البيريثرويدات والمركبات الأخرى كما موضح بالجدول التالي رقم (٣-١١) :

جدول رقم (٣-١١) : قيم معدل السريان لبعض البيريثرويدات والمركبات الأخرى على السيلكاجيل باستخدام الهكسان وخلات الإيثايل (٣:١) :

المركب المفصول	التطوير الأول	التطوير الثاني
بيرثرين ١ (Pyrethrin-1)	٥٠	٦٠
بيرثرين ٢ (Pyrethrin-2)	٣٠	٤١
سينيرين ١ (Cinerin-1)	٥٧	٧٢
سينيرين (Cinerin-2)	٣٥	٤٤
بيرثرين بيروكسيد ١-	-	٣٢
بيرثرين بيروكسيد ٢-	-	١١
سينيرين بيروكسيد ١-	-	٣٧(٢٣)
سينيرين بيروكسيد ٢-	-	١٧
ليومبيثرين (Lamipyrethrin)	-	٠
اليفثرين (Allethrin)	٤٨	-
بيرونيل بيونوكسيد (Piperonyl butoxid)	٣٥	-
بوكاربولات (Bucarpolate)	٢٣	-
S421	٦٧	-
Butter yellow	٤٢	٥٣
إندوفينول (Indophenol)	٣٥	٤٥
Sudan red G	٢٧	٣٦

كروماتوجراف الطبقة الرقيقة ذات الطبقة المنعكس (Reverse - phase TLC)

وهنا يستخدم الطور الثابت من النوع الغير قطبى (Non - polar) غير محب للماء (Hydrophobic) ويكون النظام المتحرك المستخدم قطبى (Polar) محب للماء (Hydrophilic) كالماء أو الكحولات أو خليط منها مثلا كما يفضل معاملة الألواح قبل عملية التطوير (Development) بزيت معدنى أو سيليكون (غير قطبى) أو حمض السيليك (Silicic acid) ويوضح الجدول التالي رقم (٣-١٢) قيم معدل سريان لبعض السموم الفوسفورية العضوية والمركبات العضوية الأخرى باستخدام الطور المنعكس لألواح كروماتوجرافية معاملة بحمض السيليسيك/زيت معدنى وأخرى معاملة بحمض السيليسيك / والسليكون باستخدام الإيثانول والماء (١: ٢)

جدول رقم (٣-١٢) : قيم معدل سريان باستخدام الطور المنعكس

المركب	حمض السيليك / زيت معدنى	حمض سيليك / زيت سيليكون
كوليپ (Cloep)	٢٠	٣٧
EPN	١٢	٢٥
ميثيل باراثيون Methyl parthion	٣٥	٥٠
لاراثيون Parthion	٢٥	٣٠
بارا نيتروفينول P-Nitrophenol	٦٥	٨٧
فينول Phenol	٥٠	٧٠

كروماتوجراف الطبقة الرقيقة بالإنزيم المثبط (TLC-Enzyme Inhibition : CEI) وهى من الطرق الحديثة فى الكشف والتقدير لبعض المركبات التى لها قدرة فى التنشيط النشاط الإنزيمى كالمبيدات الفوسفورية والكاربامتية العضوية مع الأخذ فى الاعتبار أن المشتقات الكبريتية [P(S)] تعتبر مثبطات

ضعيفة النسبة لمشتقاتها الأكسيجينية $[P(O)]$ وإذا يراعى تحويلها من $[P(S)]$ إلى $[P(O)]$ قبل تتبعها إنزيمياً وذلك عن طريق معاملةتها ببخار أو ماء البرومين أو بواسطة مركب : ن-برومو سكسيناميد (N-bromosuccinimide) مع مراعاة إزالة البرومين الزائد قبل رش الألواح بمحلول الإنزيم كما تقوم الأشعة فوق البنفسجية بإكسدة المشتقات الكبريتية إلى أكسجين مع الأخذ فى الاعتبار أيضاً أن هذه الأشعة قد تؤدي إلى تكسير بعض السموم الكرياميتية .

مصادر إستريزات طريقة الطبقة الرقيقة بالإنزيم المثبط TLC-EL :
هناك مصادر عديدة للإستريزات التي تستخدم مع طريقة الطبقة الرقيقة بالإنزيم المثبط منها إستريزات كبد الأغنام والخنازير والبقر والقرود والفئران كما تعد بلازما دم الإنسان وسيرم دم الحصان وكذا رؤوس الذئاب أو النمل من المصادر الجيدة للإنزيم (الإستريز) نظراً لحساسيتها العالية للتشيط بهذه السموم ويجب مراعاة أن يكون الإستريز من مصادر طازجة للحفاظ على نشاط الإنزيم وعدم إنهياره التدريجي على درجة حرارة الغرفة ولذا يفضل تجميد مستخلصات الكبد فى حالة التخزين .
وما هو جدير بالذكر أن إنزيمات التربسين وكذا إستريزات الكبد تعد متاحة تجارياً .

ولإعداد المستخلص الإنزيمى للتطبيق يمزج ٥٠ جم من الكبد مع ١٨٠ ملل ماء مقطر بارد أو محلول منظم للنيكوتيناميد (pH8.3) لمدة دقيقتان ثم يجرى له طرد مركزي على سرعة ٢٠٠٠ لفة / ٥ ق / ٤ م ويحفظ المستخلص الرائق فى أنابيب اختبار بالمجمد ويجب تخفيف المستخلص الإنزيمى قبل الرش بمحلول منظم (Tris) بمعدل ١ جزء من المستخلص / ٨ جزء محلول المنظم وذلك للحصول على درجة النشاط الإنزيمى المطلوبة على الألواح بما يتلاءم مع الحدود التى يمكن تقديرها لكل مركب أو مجموعة من المركبات ولهذا يجب إختبار نشاط المحلول الإنزيمى لتحديد مدى درجة التخفيف المناسبه قبل الرش .

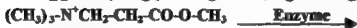
وللتطبيق المستخلص الإنزيمى على الألواح بعد إجراء عمليه التطوير أو الفصل للسموم المراد التعرف عليها وتقديرها سواء بالتصعيد فى إتجاه واحد أو إتجاهين أو بإستخدام الطور المنعكس وبعد التخفيف المرغوب يتم رش

محلول الإنزيم بلطف (gently) على اللوح كله وبدرجة تكفى للتبليد دون حدوث تسيل لمحلول الرش (Run off) من على الألواح حيث تحفظ بعد الرش أفقياً (Horizontal) على درجة حرارة المعمل حتى تجف مع إتاحة الفرصه لجزيئات السم بالبقعة من تنشيط الإنزيم المرشوش .
حيث يتم الإظهار (Vislization) من خلال رش المواد المظهرة للون (Chromogenic agents) على الكروماتوجرام مثل :

- ١-نافثيل أسيتات
- برومو اندوكسيل أسيتات
- إندوفينيل أسيتات

والمذابة في الميثانول أو الإيثانول أو الأسيتون حيث يمكن تخفيف المحاليل القياسية بواسطة محلول منظم بارد مع ملاحظة رش كميته مناسبه من الجوهر الكشاف ليتمنى التفاعل وظهور البقع أو المساحات الممتلئة لأماكن السموم على خلفية ملونة نظرا لتفاعل الجوهر مع جزيئات الإنزيم الباقية بدون تنشيط حيث أن السموم تثبط النشاط الإنزيمى ومن ثم يقف التحلل المادنى للمادة الملونة ومن ثم لا ينتج لون فى هذه المساحات .

وقد يتفاعل الجوهر مع مادة تفاعل الإنزيم حيث يتم رش مادة الأسيتيل كولين كمادة تفاعل لإنزيم الكولين إستيريز قبل رش الإنزيم والذي يقوم الإنزيم بتحليلها إلى قاعدة الكولين وحمض الخليك وتعد هذه الطريقة الأكثر شيوعا حيث أنه فى حالة استعمال دليل الحموضة (pH - indicator) أزرق البروموفينول كمادة مظهره فإن البقع تظهر بلون أزرق نتيجة تنشيط الإنزيم بجزيئات السم وبالتالي عدم قدرته على تحليل مادة تفاعله : الأسيتيل كولين على خلفية صفراء فاتحة حيث تكون جزيئات حمض الخليك تحول دليل أزرق البروموفينول إلى اللون الأصفر الباهت أو قد تظهر عديمة اللون :



Actylcholine



Choline base

Acetic acid .

وقد يقوم الإنزيم بالتحلل المائي لبعض المواد الوسيطة مثل ١-نافتيل أسيتات منتجا ١-نافتول وحمض الخليك :



حيث يرتبط الوسيط الإنزيمي ١-نافتول مع ملح الديازونيوم معطيا لون أزرق غامق وفي هذه الحالة نجد أن بقعة السم المثبط للإنزيم لا تظهر بها اللون بينما تظهر الخلفية زرقاء أى أن مواقع السموم تظهر على الكروماتوجرام كبقعة عديمة اللون مع خلفية ملونة .

وقد يستخدم فى بعض الأحيان الإندوفينيل أسيتات وهى من أحسن المواد التى يوصى بها فى التقدير اللونى لهذه التقنية (TLC-EI)



وفى هذه الحالة تظهر أماكن البقع عديمة اللون مع خلفية زرقاء

وفى بعض الحالات الأخرى يستخدم الإندوكسيل أسيتات الذى يتحول فى وجود الإنزيم إلى إندوكسول وحمض الخليك :



ويزدوج الإندوكسول مع جزيء آخر ويعطى صبغة الإنديجوالزرقاء (Blue Indigo) والتى تظهر كخلفية لبقع عديمة اللون لتشبيط الإنزيم بها:



ويجب مراعاة رش الألواح المعاملة بخلات الإندوكسيل بالبرومين بمجرد ظهور البقعة وذلك بغرض إيقاف النشاط الإنزيمى وعدم إتاحة الفرصه لزيادة الإمتزاز وبعد إيقاف التفاعل يمكن تغطية الكروماتوجرام بلوح زجاج آخر وتحكم حوافه باللصق لحفظ الكروماتوجرام .

وما هو جدير بالذكر أن أجراء التحاليل بهذه التقنية يزيد من حساسية تقدير السموم بدرجة عالية مقارنة بالطرق الكيميائية وهو ما يتضح من الجدولين التاليين رقم (٣-١٣) ، (٣-١٤) :

جدول رقم (٣-١٣): مقارنة لمستويات تتبع وتقدير ٢٣ من السموم
الفوسفورية المطورة على ألواح تفريد ألومنيوم بطريقة
إنزيمية وأخرى كيميائية .

المركب	مستوى التتبع بالتقويم بالطريقة الإنزيمية	مستوى التتبع بالتقويم بالطريقة الكيميائية
بروموفوس (Bromophos)	٨	٢٠٠
دايكلورفوس (مشتق أكسيجيني)	٣٠٠	لم يتتبع
داي ميثويت (Dimethoate)	٢٠٠	١٣٠٠
ميثيل بارثيون (methyl Parathion)	١٤	٥٠٠
ميثيل باراكسون (methyl Paraoxon)	١٠	لم يتتبع
باراثيون (Parathion)	٦	٧٠٠
باراكسون (Paraoxon)	٥	لم يتتبع
داي سلفوتون (Disulfoton)	٤٠	٧٠
إيثيون (Ethion)	٦٠	٤٠٠
أزينفوس ميثيل (Azinophos methyl)	٢٠	١٠٠
مالاثيون (Malathion)	٨٠٠	٥٠٠
ميثيل ترايثيون (methyl trithion)	٥٠	٥٠
فوريت (Phorate)	٦٠٠	١٠٠
ميفينفوس (مشتق أكسيجيني)	١٠٠	لم يتتبع
رونل (Ronnel)	١٠	٩٠٠
ديازينون (Diazinon)	٥٠	٢٠٠
ألدكارب (Aldicarb)	٥٠	٨٠٠
أزينفوس إيثيل (Azinophos ethyl)	٧	١٠٠
كاربوفينثون (Carbophention)	١٠	٤٠٠
فامفير (Famphur)	٢٠٠	٦٠٠
داي ميثويت (Dimethoate)	١٠٠	١٠٠
دورسبان (Dursbane)	٩٠	٩٠٠
أبات (Abate)	٨٠	١٤٠٠

جدول رقم (٣-١٤) : مقارنة لمستويات تتبع وتقدير ١٤ مركب فوسفوري باستخدام الطرق الإنزيمية والكيميائية :

المركب	مستوى التتبع بالتقويم بالطريقة الإنزيمية	مستوى التتبع بالتقويم بالطريقة الكيميائية
أزينفوس ميثيل (Azinophos methyl)	لم يتتبع	١٠٠
أزينفوس ميثيل (مشتق أكسيجيني)	٠,٠٢٥-٠,٠٠١	١٠٠
كومافوس (Counaphos)	لم يتتبع	٥٠٠
كومافوس (مشتق أكسيجيني)	٠,٠٠١ - ١,٠٠	٥٠٠
مالاثيون (Malathion)	لم يتتبع	١٠٠-٢٠٠
مالاكسون (Malaoxon)	١٠-٢	١٠٠
ميثيل بارثيون (methyl Parathion)	لم يتتبع	١٠٠
ميثيل باراكسون (methyl Paraaxon)	٢-٠,٥	١٠٠
باراثيون (Parathion)	لم يتتبع	١٠٠-٢٠٠
باراكسون (Paraxone)	٠,٥-٠,٠٢٥	١٠٠
رونيل (Ronnel)	لم يتتبع	١٠٠
رونوكسون (Ronnoxon)	٠,٠٢٥	٥٠٠
نارلين (Narlene)	لم يتتبع	١٠٠
رولين (Ruckene)	٠,٢٥ - ٠,١٠	١٠٠

تختلف أيضا الحدود التي يمكن تقديرها لكل مركب أو مجموعة من المركبات تبعاً لنوع أو مصدر الإنزيم ، جدول رقم (٣ - ١٥) حيث وجد أن إنزيمات كبد البقر تكون أكثر حساسية للمبيدات الفوسفورية عن إنزيمات كبد الخنزير والعكس صحيح بالنسبة لمركبات الكربامات وكذلك الاختلاف داخل نفس المجموعة كالمالاثيون والباراثيون في درجة حرارة تنشيطها للإنزيمات المستخلصة من كبد البقر والخنزير . كما تلعب عملية تخفيف الإنزيم أيضاً دوراً في حساسية التقدير حيث أن الرش بالإنزيم المخفف يعطى حساسية أعلى من رش الإنزيم المركز :

جدول (٣-١٥): مقارنة لمستويات التتبع والتقدير بالناتوجرام لبعض السموم
 باستخدام ثلاث أنواع من إنزيم الكولين إستيريز على ألواح
 من السيلكاجيل مستخدماً خلاص الإندوكسيل كمادة تفاعل

مستوى التتبع بالناتوجرام			المركب
Eel	بوفين كوات لم حمراء	سيرم الحصان	
١٠	١	١	ناليد (Nalid)
٤٠	٣٠	٥	داي كلورفوس (Dichlorphos)
٢٠٠	٢٠٠	٣٠٠	داي ميثويت (Dimethoate)
١٠٠	٥٠	٥٠	داي ميثوكسون (Dimethoxon)
١٠	١	٣٠	ميثيل بارثيون (methyl Parathion)
١	١	١	بارثيون (Parathion)
٢٠٠٠	٢٠٠٠	١٠٠٠	ديميتون-أكسيجين (Demeton-O)
٥٠	٢٠	٢٠	ديميتون-كبريتي (Demeton-S)
١٠٠٠	١٥٠٠	١٠٠٠	تراي كلورفون (Trichlorfon)
١٠	٢٠	١	كلمفوس (Counaphos)
٥٠	٥٠	٥٠	داي سلفوتون (Disulfoton)
١٠٠	١٠٠	١	إيثيون (Ethion)
١	١	١	أزينفوس ميثيل (Azinophos methyl)
١	١	٢٥	مالاثيون (Malathion)
٣٠	٥٠	٥	فوريت (Phorate)
١٠	٥	١٠	مفينفوس (Mephinphos)
٢٠٠	١٠٠	٥	رونل (Ronnel)
٣٠	٥٠	١	ديازينون (Diazinon)
٥٠	٥٠	٥	كاربوفينثيون (Carbophenthion)
١٠	٢٠٠	١٠	فوسفاميدون (Phosphamidon)
٥٠	٢٠	٥	فينسلفوثيون (Fensulothion)
٢٠	١٠	٥٠	داي فونان (Diphonate)
٥	١٠	٥	EPN
٣٠٠	٥٠٠	١٠٠	فينوثيون (Phenthion)
١٠٠	٢٠٠	١٠	ديوكساثيون (Dioxathion)
١٠٠	٥٠	٢٠	فامفور (Famphur)

ويؤثر تعريض الألواح لبعض المعاملات كالبرومين أو للأشعة فوق البنفسجية على حساسية تقدير بعض المركبات حيث قد تؤثر تلك على درجة تثبيط الإنزيمات ومعدلات السريان والتعرض للبرومين قبل تطوير الألواح يظهر زيارة عالية في التثبيط لبعض السموم ، جدول رقم (٣-١٦) :

جدول (٣-١٦): مقارنة لمستويات التثبيط والتقدير بالنانوجرام لبعض السموم الفوسفورية العضوية باستخدام بعض المعاملات وبدونها :

المركب	بدون معاملة	معاملة بماء البروم ٣٠.٥/ ١٥ ق	معاملة بماء البروم ١٥ ق	معاملة بالأشعة فوق البنفسجية ٢٠ ق	معاملة بمحلول الأمونيا ١٥ / ق
بيوتونات	لم يتتبع	لم يتتبع	لم يتتبع	لم يتتبع	٥
كومافوس	لم يتتبع	٥	١	١	لم يتتبع
كومافوس (مشتق أكسجين)	٠.٠٥	٠.٥	٠.٠٥	٠.٠٥	٠.١
داي سلفوتون	لم يتتبع	٧	٥	٥٠	لم يتتبع
إيثيون	لم يتتبع	٠.٥	٠.٥	٠.١	لم يتتبع
إيثوكسون	٠.١	٠.٢	٠.٢	٠.١	٠.١
أزينفوس ميثيل	لم يتتبع	٠.٢	٠.٠٥	١	لم يتتبع
أزينفوس ميثيل (مشتق أكسجين)	٠.٠٢	٠.٢	٠.٠٢	٠.٠٢	٠.٠٢
مالاثيون	لم يتتبع	٠.٥	٠.١	١٠	لم يتتبع
ملاكسون	٠.٠٥	٠.٥	٠.٠٥	٠.٠٥	٠.٠٥
أوكسي ديميتون ميثيل	١٠	١٠	١٠	١٠	١٠
ميثيل ترايتون	لم يتتبع	٠.٥	٠.٠٥	١	لم يتتبع
ميثيل ترايتون مشتق أكسجين	٠.٠٥	٢	١	٠.٥	١
فوريت	لم يتتبع	٥	٥	٥٠	لم يتتبع
فوريت أكسون	١	٥	٢	١	٢
ميغنيوفوس	٠.١	لم يتتبع	لم يتتبع	١	لم يتتبع
رونل	لم يتتبع	١	٠.٠٥	٥	لم يتتبع
رونوكسون	٠.٠٥	٠.٥	٠.٠٥	٠.٠٥	٠.١

وعموما نجد أن تقنية تثبيط الإنزيم مع كروماتوجرافى الطبقة الرقيقة يتميز بالتخصص ومن ثم قد تستخدم كوسيلة تأكيدية لنتائج التعرف والحساسية العالية وسرعة الأداء كما قد تستخدم فى الكشف والتقدير لنواتج التمثيل والتي تلعب دوراً فى التثبيط الإنزيمى لعدد كبير من السموم والمركبات المتداخلة والتي قد تفوق طرق التحليل الأخرى ، جدولى رقم (٣-١٧) :

جدول رقم (٣-١٧) قيم معدل المريان لبعض السموم المطورة على ألواح سيلكا جيل باستخدام أنظمة فصل مختلفة :

المستوى المتتبع بالميكروجرام باستخدام الأشعة فوق بنفسجية		المستوى المتتبع بالميكروجرام باستخدام الأشعة فوق بنفسجية		المركب
إستيريز بوفين الكبد	التريسين	إستيريز بوفين الكبد	التريسين	
٦	١	٥ (مع تثبيط الإنزيم)	١٠٠ سمع غير واضح	بارا-بارا-دند
٦	١	٥ (مع تثبيط الإنزيم)	١٠٠ سمع غير واضح	بارا-بارا-دند
٦	١	٦ (مع تثبيط الإنزيم)	—	بارا-بارا-دند
٦	١	١	٧٠	ديكوفول
٦	١	٥ (مع تثبيط الإنزيم)	٧٠	ميثوكسي كلور
٦	١	٢ (مع تثبيط الإنزيم)	—	بيرمان
٥	١	—	—	ماديس كلوريد البنزين
٢٠	٠,٢٥	١	—	لندين
٦	٠,٢٥	٥٠	١٠٠	أيزودرين
٧	٠,٣٠	١٠	—	إندين
٥	٠,٢٥	١	١٠٠ سمع غير واضح	بدرين
٧	١,٠	١	—	ديلدرين
٥	٠,٢٥	١	—	هبتاكلور
٧	٠,٣ سمع غير واضح	١ (تنزيل)	—	هبتاكلور إبيوكسيد
٩	١,٠ (تنزيل)	٥ (تنزيل)	—	كلوردان
٦	٠,٢٥	٥	—	أيزوفزان
٧	٠,٣٠	٥	—	إندوسلفان
٢٠	١٠ (تنزيل)	١ (تنزيل)	—	توكسلفين

جدول رقم (٣-١٨): قيم معدل السريان لبعض السموم المطورة على ألواح سيلكا جيل :

المركب	مستوى التتبع بالتأثيرات بالطريقة الإتريمية بمسح إستريز الخيل ثم نيتروبنزين بيردين (NBP)	مستوى التتبع بالتأثيرات بالطرق الكيميائية الإظهار بأكسدة النواتج بالبرومين
أثروئل	٠,٩١	٠,٨٣
كاربوفينثيون	٠,٩٠	٨٨. (٠,٥٥)
كاربوفينثيون (مشتق أكسجين)	—	٠,٨٨
كاربوفينثيون (مشتق أكسجين + سلفوكسيد)	—	٠,٥٠
فوريت	٠,٧٩	٠,٩٠ (٠,٤٧)
دايفونات	٠,٧٥	٠,٦١
إيثيون	٠,٧٤	٠,٤١
EPN	٠,٧٤	٠,٨٢
فينثيون	٠,٧١	٠,٥٠ (٠,٣٥)
داي سلفوتون	٠,٧١	٠,٢٢
باراثيون	٠,٦٧	٠,٧٢
ميثيل باراثيون	٠,٦٠	٠,٥٦
ديميتون (ثيونو)	٠,٤٥	٠,٨٢ (لم يتمكن الظهور مرة أخرى باعادة)
داي أوكساتيون	٠,١٦ (٠,٣٥)	٠,٣٧ (٠,٢٦)
كومافوس	٠,٢٤	٠,٥٩
ملاثيون	٠,١٢	٠,٦٥
أزينفوس ميثيل	٠,٠٧	٠,٤٤
ديازينون	٠,٠٧	٠,٥٣

والجدول التالي رقم (٣-١٩) يوضح قيم السريان لعدد من السموم تم تطويرها على ألواح من السليكا جيل بإستخدام ٢٥ % هيتان في الإيثيل أسيتات أو الإيثيل أسيتات ثم تم الإظهار بعد أكسدة المركبات بالبرومين وبإستخدام كولين إستيريز سيرم الخيل مع بارا-نيترو بنزين بيريدين .

جدول (٣-١٩): قيم معدل السريان لبعض السموم المطورة على ألواح سيلكا جيل :

المركب	مستوى التتبع بالناتوجرام بالطريقة الإنزيمية	مستوى التتبع بالناتوجرام بالطريقة الكيميائية
فامفور (Famphur)	٠,٨٧	٠,٦٤
ناليد (Nalid)	٠,٨٢	٠,٩٦
ديميتون (ثيول) (Demeton-S)	٠,٧٦	٠,٥٢
داي كلورفوس (Dichlorphos)	٠,٧٠	٠,٨٩
مفينفوس (Mephinophos)	٠,٥٤	٠,٧٩
فوسفاميدون (Phosphamidon)	(٠,٢٣ ، ٠,٤٨)	٠,٧٧ (٠,٥١)
داسانيت (Dasanite)	٠,٤٠	٠,٦٦
داي ميثويت (Dimethoate)	٠,٣٤	٠,٣١
تراي كلورفون (Trichlorphon)	٠,٢٥	٠,٨٩ (٠,٥٥)
داي ميثويت (مشتق أكسيجيني)	٠,٠٥	٠,١٣

أهم الجواهر الكشافه المستخدمة في إظهار وتتبع بعض السموم :

١- بالنسبة للسموم الكلورونية العضوية (Chlorinated hydrocarbons) :
١-١- يتم الإظهار بالرش بجوهر نترات الفضة وهي تطوير لجوهر طريقة ميتشيل (Mitchell,s) وتتلخص في إذابة ١,٧ جم من نترات الفضة ٢٠ ملل

ماء ثم يضاف ١٠ ملل من مركب : ٢-فينوكسي إيثانول ثم يخفف الى ١٩٠ ملل بالأسيتون . وقبل الرش به يضاف ١ ملل هيدروكسيد أمونيوم مركز إلى ١٩ ملل من نترات الفضة كمحلول قياسي مركز ويجب حفظ المحلول في الظلام أو زجاجة جدرانها فاتمة لا تتخذ الضوء .

حيث يتم رش الألواح بكثافته بمحلول نترات الفضة ثم يجفف في الهواء لعشرة دقائق ثم يعرض للأشعة فوق البنفسجية لمدة ٣ - ٥ دقيقة وعند زيادة الرطوبة بالمعمل يسخن في فرن على درجة ١١٠ م° / ٥ دقائق ويعاد عملية الرش إذا لم تظهر البقع بدرجة واضحة ثم تعرض للأشعة فوق البنفسجية من ٢-٣ دقيقة .

١-٢- ويمكن استخدام البرومين والفلوروسين والبروموفينول بلو مع محلول نترات الفضة كذلك يمكن استخدام الرودامين (Rhodamine-B) ثم التعريض للضوء فوق البنفسجي .

٢- بالنسبة للسموم الفوسفورية العضوية (Organophosphates poisons) :

٢-١- يمكن استخدام نترات الفضة كجوه كشف مع أزرق البروموفينول أو مع تتربرموفينول فيثالين إيثيل إستر .

٢-٢- وقد يرش الكروماتوجرام بمحلول ٢% بارا-نيسترو بنزيل بيريدين في الأسيتون ثم يعرض لدرجة ١١٠ م° / ١٠ ق ثم الرش بمحلول ١٠% نتر الإيثيلين بنتامين في الأسيتون بغزارة حيث تظهر بقعة المركب بلون بنفسجي مزرقي .

٣- بالنسبة للسموم الفوسفورية العضوية المحتوية على كبريت

(Thiophosphate) :

يتم رش الكروماتوجرام بالأيدوبلاتينات (Iodoplatinate) أو الكلوروبلاتينات (Chlorplatinate) أو مركب : ٦,٢-داي بروم-ن-كلورو-بارا-بنزوكينون إيمين (2,6-dibromo-N-chloro-p-benzoginon imine) ويستخدم هذا المركب للكشف عن الثيوفوسفات وكذلك الثيوكراميت .

ويتم تحضير الأيدوبلاتينات بإضافة ٣ ملل كلوريد بلاتينيوم (١٠ %) + ٩٧ ملل ماء + ١٠٠ ملل يوديد بوتاسيوم (٦ %) ويخزن في الظلام.

وقد يرش الكروماتوجرام بغزارة من محلول نثرا برموفينول فيثالين ايثيل استر (٠.٢%) فيتحول لون الكروماتوجرام باللون الأزرق ثم يرش رش خفيف بمحلول نترات الفضة (٠.٥ جم نترات فضة + ٢٥ مل ماء + ٧٥ مل أسيتون) فيتحول الكروماتوجرام إلى اللون البنفسجي المزرق مع ظهور البقع ثم يرش الكروماتوجرام بعد دقيقتين بمحلول حمض الستريك (٥ جم حمض الستريك + ٥٠ مل ماء + ٥٠ مل أسيتون) رشا معتدلا فتظهر البقع الزرقاء على خلفية صفراء والتقديرات خلال عشرة دقائق .

٤- بالنسبة للسموم من مشتقات اليوريا و ن - أريل كاربامات :
حيث يرش الكروماتوجرام بواسطة ١٠ مل من حامض الكبريتيك المخفف (١:١) والتسخين على ١١٠ م / ١٥ دقائق ثم يتم التبريد على درجة حرارة الغرفة ثم الرش بمحلول حامض النيروز (١ جم نترات صوديوم + ٢٠ مل حمض هيدروكلوريك ٠.٢ عياري وبعد تمام الجفاف يتم الرش بمحلول ١-نافول فتظهر البقع بلون بنفسجي .

٥- بالنسبة للسموم من مشتقات أريل كاربامات (O - Aryl Carbamate) :
يرش الكروماتوجرام بواسطة ١٠ مل من محلول ١% (٦.٢ - داي برومكينون كلورايمين) في الكلوروفورم ثم يتم التسخين على درجة ١١٠ م / ١٥ دقيقة حيث تظهر بقع المركبات بألوان مختلفة تقارن بألوان البقع القياسية لها ثم يرش الكروماتوجرام بمحلول منظم لبورات الصوديوم ٠.١ عياري في الماء حيث يؤدي ذلك إلى تغير في اللون ويتم المقارنة أيضا ببقع المحاليل القياسية للتأكد من صحة النتائج .

٦- بالنسبة للسموم من مشتقات الروتينون (Rotenone) :
يتم تتبع الروتينون باستخدام جوهر Dragendorff والخاص بالأكالويدات ويتكون من محلول كربونات البزموت (Bismuth carbonate) : ٢.٦ جم و يوديد صوديوم ٧.٠ جم ثم يخلو لعدة دقائق مع ٢٥ مل حمض خليك تلجى وبعد ١٢ ساعة تنرسل نلورات خلاص الصوديوم التي يتم ترشيحها باستخدام قمع (Simered) يؤخذ ٢٠ مل من الطبقة الرائقة الحمراء البنية ثم

تخلط مع ٨ ملل خلات إيثيل وتخزن في زجاجات بنى لحين الإستعمال.
ويتم رش الكروماتوجرام من خلال أخذ ١٠ ملل من المحلول القياسي
وتخلط مع ٢٥ ملل حمض خليك تلجى و ٦٠ ملل من خلات الإيثيل ويعد
الرش تظهر بقع الألكلويد (مع عدد من المركبات والمحتوية على ذرات من
النيتروجين حرة) بصورة بقع برتقالي .
ويمكن الحصول على حساسية أكبر بالرش بواسطة ٠,١ - ٠,٠٥
عباري حمض كبريتيك فتحول الخلفية إلى اللون الرمادى (Gray) والبقع
تصبح ذات لون برتقالي داكن (مكثف) .

- ٧-بالنسبة للسموم البيريثرويدية والمنشط ببيرونيل بيوتوكسيد (Pyrethroids & piperonyl butoxide)
- ٧-١- يمكن إستخدام محلول أحماض الفوسفوريك والتانيك والخليك لإظهار
البيريثينات والبيرونيل بيوتوكسيد حيث تعطي بقع لونها بنفسجى فلتح (Pink)
بينما يعطي البيرونيل بيوكسيد بقع زرقاء أو زرقاء مسودة .
- ٧-٢- كذلك يستخدم حمض الفوسفوموليبيديك والتانيك والخليك بخلط ٣ملل
من محلول ٨٥ % من حمض الفوسفوريك و ١ ملل من محلول ٠,٣٣ % من
حمض التانيك في حمض الخليك و ٢٦ ملل أسيتون ويجهز المحلول قبل
الرش مباشرة .
- ٧-٣- استخدم Stahl محلول حمض الفوسفوموليبيديك ويجهز بإذابة ١٠ جوام
+ ١٠٠ ملل إيثانول ويحضر قبل الرش مباشرة ويعطي بقع زرقاء على
خلفية صفراء .
- ٧-٤- كما يستخدم ٢,٤-داى نيتروفينيل هيدرازين (2,4-dinitro phenyl hydrazine)
(hydrazine) ويؤيد البوتاسيوم مع النشا ليبروكسيد البيريثرين كما تستخدم
ثالث كلوريد الانتيمون (Antimony chloride) أو خامس كلوريد الانتيمون
للبيريثينات .

٨- تثبيت الإنزيم مع كروماتوجرافى الطبقة الرقيقة بطريقة غير مباشرة (Indirect TLC-EI) :

وفى هذا التقنية تصمم مواضع السموم المثبطة للإنزيم من على الألواح إلى ورق ترشيح مشبع بالجواهر الكشاف يوضع على الكروماتوجرام وهى أقل حساسية من الطريقة المباشرة .

التقدير الكمي بكروماتوجرافى الطبقة الرقيقة (Quantitative T.L.C) :

يجري التقدير الكمي لمركب بعد فصله وتعريفه (Separation & Identification) كروماتوجرافيا باستخدام التفريد اللوني الرقيق بأحدى الطرق التالية:

١ - الطرق المرئية : التقيم بالعين المجردة (Visual techniques) :

يتم التقدير الكمي بالمقارنة بالعين (In situ) للبقع المتكونة والتي تم إظهارها بمقارنتها ببقع نفس المركبات ولكن القياسية والمعلومة التركيز تحت نفس الظروف المستخدمة من حيث نوع وسمك طبقة الطور الثابت وكذلك نوع الطور المتحرك ودرجة حرارة الفصل . وهنا يجب الإلمام بطبيعة المواد المتداخلة مع مادة العينة لإحتمال التلوث الناجم عنها .

٢ - قياس مساحة البقعة (Spot area determination) :

حيث تتم تقدير مساحة البقعة على اللوح ويفضل إجراء ذلك بعد تصويره فوتوغرافيا وذلك باستخدام عدة طرق أفضلها استخدام البلانيميتر (Planimeter) مع توخى الحذر حتى لا تتكسر الطبقة المدمصة فكلما زادت مساحة البقعة زاد التركيز ثم يتم ترجمة المساحة الى تركيز من خلال منحنى قياس يطبق فيه تركيزات متدرجة متصاعدة من المركب القياسي النقي للمركب المفصول والمساحات الناتجة عنها وهنا يجب تماثل ظروف التجربة من حيث تماثل نوعية مادة الإمتصاص المنفذ عليها المنحنى وسمك طبقتها وظروف التنشيط والتثبيت وهنا تكون للتجربة القدرة على إعادة النتائج متماثلة مرة أخرى (Reproducibility) كما يراعى تحديد الحدود الخارجية المحيطة للبقعة بدقة خاصة عقب الإظهار مباشرة حتى لا يضيع شدة اللون ويحدث تقلص لمساحة البقعة وتتلاشى حوافها . ويمكن نسخ هذه البقع على ورق ملليمترات بدلا من استخدام البلانيميتر وهنا يتم حساب مساحتها سريعا .

٣ - طريقة الكشط والإزاحة (Escratch & Elution technique) .

وفيها يتم كشط طبقة الدعامة بحدود البقعة المراد قياس تركيزها كيمياً ثم تجمع مادة لدعامة المكشوفة في أنبوبة إختبار ثم يضاف إليها حجم معين من المذيب المناسب (٣ ملل) لإزاحتها من مادة الإنمصاص ثم تقدير الكثافة الضوئية للون الناتج .

ويتم تحديد البقعة المراد تقدير مكونها كيمياً من خلال :

أ - إجراء عملية الفصل والتطوير مزدوجة وتحت نفس الظروف من حيث سمك ونوعية مادة الإنمصاص ونوع وتركيب ونسبة الطور المتحرك ودرجة الحرارة وبعد التطوير يتم إظهار (Detection) إحدي الكروماتوجرافين بالمظهر لتحديد أماكن بقع المكونات بينما يترك الآخر بدون إظهار وذلك لمضاهاة أماكن البقع عليها ثم كشط البقع بالكروماتوجرام الثاني بعد تحديد أماكن البقع ب - يمكن تحديد أماكن البقع بالكروماتوجرام الذى لم يظهر بواسطة الأشعة فوق البنفسجية فبعض المركبات تمتص بشدة الأطوال الموجية بالأشعة فوق بنفسجية فيظهر مكان البقع بصورة فلورسينية أو فى صورة بقع زرقاء خلفيتها فلورسينية فيتم تعليم مكانها أستعدادا لكشطها وإستخلاصها .

ج - أماكن بقع المواد الليبوفيلية (Lipophilic) يسهل تحديدها بسهولة برش الكروماتوجرام بماء مقطر فى صورة رذاذ ثم وضع اللوح فى الضوء فتصبح هذه البقع منفذة للضوء فتعلم وتكشط لإستخلاصها .

د - أو قد تعرض بقع المواد الليبيدية لبخار اليود فى جار مقفل فتتلون بلون بنى مصفر ثم يحدد مكانها وتكشط سريعاً .

وبأى من الطرق السابقة يتم تعليم حدود البقع الخارجية ثم يتم الكشط وتجميع طبقات المادة المكشوفة فى أنبوبة إختبار ثم تتم عليه إزاحة للمركب من مادة الإنمصاص (Elution of solute from adsorbent) بمذيب مناسب يتناسب وطبيعة المكون المفصول ويجرى ذلك بعيداً عن التيارات الهوائية كالمراوح أو أجهزة التكثيف حتى لا تتطاير أى أجزاء من المادة المكشوفة فيقل تركيز العينة عن التركيز الفعلى وقد يتم تجميع الكشط بواسطة أدوات خاصة شاقطة لذلك (Suction devices) ونقلها لأنبوبة إختبار تحتوى على المذيب المناسب وبحجم مناسب ثم يتم إزاحتها من مادة الكشط سواء بالرج

لفترة أو بتفئة الأنبوية قليلا لمساعدة المذيب على أخذ جزيئات المركب باليقع أو بالطرد المركزى أو بتركها فترة بالنقع (Soaking) حتى يحدث إتران وذلك بهدف الحصول على معدل إسترجاع على (High recovery rate). وقد تستخدم أعمدة كروماتوجرافية دقيقة (Micro columns) يوضع به المادة المراد كشطها ثم يضاف المذيب المناسب للعمود ويستقبل المترشح بأنبوية جهاز قياس الألوان التقديرى .

ومدى الإسترجاع يتوقف على نوع وكمية المذيب المستخدم فى الإزاحة وذلك تبعاً لنوع وطبيعة تركيب الجزيئ المنفصل باليقع وهنا لا يجب وأن يدخل فى نظام المذيبات المستخدمة فى الإزاحة الماء حيث يدخل فى تركيب المادة المنمصة كبريتات كالمسيوم كمادة رابطة (Binder) كما توجد بعض مكونات أخرى بالطبقة تراح مع المذيب القطبى كالايتانول أو المحتوى على الماء .

كذلك إذا كانت قيمة معدل السريان للمركب المفصول أكبر من ٠,٨٠ % فإن المذيبات أو المذيب المستخدم فى الطور المتحرك يمكن إستخدامه فى الإزاحة بكفاءة عالية . كما يمكن إسترجاع المكون بمذيبات غير قطبية بعد رش الكروماتوجرام بكمية قليلة من الماء فيفقد المادة المدمصة نشاطها . كما يراعى ان يكون المذيب استخدام على النقاوه .

أما عند إستخدام الإسبكتروفوتومتري فى التقدير فيجب وأن يكون امتصاص مذيب الإزاحة ضعيف والا يتم تبخيره أولاً ثم يذاب المكون فى مذيب آخر نقى للتقدير بإستخدام طيف الأشعة فوق بنفسجية .

كذلك يراعى أن يكون المذيب المحتوى على جزيئات المكون خالى من أى جزيئات دقيقة من مادة الإلصصاص فوجودها قد يحدث تفرق وتبعثر الضوء المار خلالها عند التقدير (Light scattering) وإذا إستدعى الأمر يتم ترسيبها بالطرد المركزى وهو أفضل من ترشيحها حيث يمتص ورق الترشيح بعض الجزيئات .

وقد يزيح المذيب بعض الشوائب والتي قد تكون موجوده بتركيزات دقيقة جداً مثل الحديد والكوريد أو أى مواد أخرى يمكن أن يمتصها المذيب من المحيط الخارجى أثناء العمل .

ويتم قياس تركيز المكون بالبقعة والمذاب في المذيب المناسب بالتقدير الأسبكتروفوتومتري على طول موجي مناسب أما إذا كانت جزيئات المكون غير ملونة فيمكن تقاعله مع جوهر كشاف فتعطي لون ثابت يمكن قياس كثافته الضوئية أو قد يتم تقديرها بجهاز الكروماتوجرافي الغازي أو بالأشعة تحت الحمراء أو بالرنين الفوق مغناطيسي .

٤- طريقة قياس كثافة اللون (Spectrodensitometers) :

سواء أكانت هذه الطريقة تبني فكرتها على النفاذية للضوء خلال البقعة ثم تعين كمية الإمتصاص (Absorption) أو النفاذية (Transmittance) أى على (Transmission scanning mode) أو على فكرة الإنعكاس (Reflection scanning mode) (Fluorescence scanning) .
وتعد النتائج المتحصل عليها للتقدير الكمي من التقدير على نمط النفاذية أكثر كفاءة ودقة من نمط الإنعكاس وسوف يتم التحدث عن ذلك تفصيلا فى باب لاحق .

العوامل المؤثرة على معدل السريان واستعادة النتائج (Reproducibility):

١- تأثير سمك الطبقة (Layer thickness)

تعطى ألواح التفريد اللوني المتجانسة فى سمك طبقتها قيم لمعدل السريان ثابتة عند تكرار إعادة التجربة مع دقة تصل إلى $(R_f \pm \% .05)$. أما إذا كانت الطبقة غير متجانسة السمك أي بها مناطق يقل فيها السمك فيختلف معها قيم معدل السريان .

كما يؤدي إختلاف سمك الطبقة فى بعض المناطق لظهور حرارة إمتصاص تتفاوت بتفاوت سمك طبقة الإمتصاص والتي تزداد بزيادة سمكها وهنا يكون معدل السريان منخفض ولكن إرتفاع الحرارة يؤدي إلى زيادة معدل السريان .

أما بالمناطق قليلة السمك فيحدث فيها إحلال سريع لبخار المذيب المستخدم فى التطوير محل الماء بالألواح المنشطة جزئيا فترداد قيمة معدل السريان (والعكس صحيح) .

٢- تأثير الرطوبة على مادة الإنمصاص :

تؤثر الرطوبة ومحتواها بمادة الإنمصاص على نشاطها وبالتالي على قيمة معدل السريان فتزداد قيمة معدل السريان بزيادة نشاط مادة الإنمصاص.

٣- تأثير درجة تشبيع الكابينة (Chamber saturation effect):

تؤثر درجة تفاوت تشبيع كابينية الكروماتوجرافي على قيمة معدل السريان فإذا كانت غير مشبعة يحدث تطاير للمذيب المتحرك من على الطبقات أثناء التطوير (Developing) مما يؤثر بدوره على معدل السريان . ويزداد أهمية هذا العامل خاصة إذا كان المذيب المستخدم في التشبيع هو نفسه المستخدم في الطور المتحرك وتزداد الأهمية أكثر عندما يتم التطوير به عدة مرات على نفس الكروماتوجرام كذلك يراعى عدم فتح الكابينة إلا عند الإنتهاء من التطوير ورفع لوح الكروماتوجرافي ففي كل مرة تفتح فيه الكابينة يتغير الضغط البخارى فتزداد نسبة ما يتبخر من المذيب على مادة الإنمصاص علاوة على تغير محتوى الرطوبي أيضا داخل الكابينة وبالتالي تغير درجة القطبية .

٤ - تأثير درجة الحرارة (Temperature) :

يؤدى ارتفاع درجة الحرارة أحيانا في ارتفاع قيمة معدل السريان وذلك نتيجة زيادة معدل تبخير المذيب من الطور المتحرك على الطبقة المنمصة باللوح .

كما أن ارتفاع درجة الحرارة يؤدى إلى إختلاف معدل ذوبان المذاب في الطور المتحرك .

كذلك قد يؤدى ارتفاع درجة الحرارة إلى حدوث تفاعل داخلى بين الطور المتحرك ومادة الإنمصاص ، جدول رقم (٣-٢٠) .

جدول (٣ - ٢٠) : تأثير إختلاف درجات الحرارة أثناء التطوير على قيم معدل السريان :

المركب	قيم معدل السريان ($100 \times R_f$) على درجات حرارة مختلفة					
	٢٠°م	٢٥°م	٣٠°م	٣٥°م	٤٠°م	٤٥°م
الدرين	٣٣	٥٥	٦٨	٧٧	٨٥	٩٠
بارا ، بارا - ندا	٢٧	٤٩	٦٠	٧٠	٨٠	٩٠
أورثو ، بارا - ندا	٢٠	٣٧	٥٠	٥٨	٦٨	٧٧
بارا - بارا - ندا	١٧	٣١	٤٠	٤٨	٥٨	٧٠
ديلدرين	١	٧	١٠	١٢	١٢	١٢
إندرين	٢	٩	١٠	١١	١٢	١٢
هيبنتاكلور	٢٢	٤٥	٥٥	٦٥	٧٥	٨٦

٥ - تأثير عمق وسط التطوير (Developing phase depth effect) :

يؤثر عمق وسط التطوير وهو المسافة بين مستوى الطور المتحرك ونقطة تطبيق العينة على قيم معدلات السريان والتي تتوقف على نوعية مادة الإمصصاص ونوعية المركب المفصول والمذيب أو نظام المذيبات المستخدم في الطور المتحرك .

٦ - تأثير نوع وطبيعة مادة الإمصصاص (Sorbent type & nature effect) :

تؤثر نوعية وطبيعة مادة الإمصصاص على الوقت المستغرق في عملية التطوير لعمق معين ولكن ليس لها تأثير كبير على قيمة معدل السريان .

كما أن لعملية تنشيط مادة الإمصصاص أهميتها فتسخين الأكواح لدرجة حرارة تتراوح بين ١٠٥ - ١١٠°م / ساعة يؤدي إلي التخلص من الرطوبة ومن أية شوائب أخرى أيضا .

كما يلاحظ أن لصفات مادة الإمصصاص الطبيعية دورها الهام في أثناء عملية التطوير مثل :

- حجم حبيبات مادة الإمصصاص ودرجة توزيعها أثره في عملية التطوير وبالتالي على قيمة معدل السريان .
- طبيعة نظام المصام الشعري (Pore system) بمادة الإمصصاص أثره على معدل السريان .
- كما يختلف معدل السريان بتفاوت نسبة المواد الإضافية الأخرى الموجودة بجانب المادة الفعالة للموضوعة في التجهيزة ، جدول رقم (٣-٢١) .

جدول رقم (٣-٢١): تأثير طبيعة مادة الإمصصاص وكذا نظام المذيبات المستخدم على قيم معدل السريان لبعض السموم الكرباماتية :

اسم للمركب تركيز = تقو جرام		سيلكاجيل G		سيلكاجيل (D-5)		سيلكاجيل H		سيلكا AR- TLC-7		ألومنيوم أكسيد DS-5	
١	٢	٣	٤	٥	٦	٧	٨	٩	١٠		
أليكروب	43	14	38	8	43	17	*	*	60	20	
باتوب	64	26	55	18	63	28	*		73	42	
باجون	57	22	42	14	49	22	47	23	63	20	
كاريلول	46	18	33	12	51	22	52	26	27	20	
كاربونيوران	45	18	33	12	51	21	53	26	27	20	
كاربونيوران (3OH)	20	5	12	2	10	8	20	13	3	0	
ميثاسيل	45	18	33	12	51	21	47	21	27	22	
ميزرول	54	22	47	18	60	27	62	33	63	27	
مويام	45	14	33	9	51	20	47	26	52	16	
ترانيد (Tranid)	12	3	7	1	16	4	13	5	3	0	
زفتران	64	24	61	14	71	30	60	39	73	30	
أورثو (5353)	65	25	61	19	68	32	60	35	73	30	

- ١-٢٠% أسيتون + ١٠% بنزين في الهيتان
- ٢-٢٠% أسيتون + ١٠% بنزين في الهيتان
- ٣-٢٠% أسيتون + ١٠% بنزين في الهيتان
- ٤-٢٠% أسيتون + ١٠% بنزين في الهيتان
- ٥-٢٠% أسيتون + ١٠% بنزين في الهيتان
- ٦-٢٠% أسيتون + ١٠% بنزين في الهيتان
- ٧-٢٠% أسيتون + ١٠% بنزين في الهيتان
- ٨-٢٠% أسيتون + ١٠% بنزين في الهيتان
- ٩-٢٠% أسيتون + ١٠% بنزين في الهيتان
- * بقعة غير محددة

جدول (٢٢-٣): تأثير نظام المذنبات المستخدم في التطوير على ألواح كسبيلجول (G-HR) لسموم كارباماتية على قيم معدل السريان

المركب	١	٢	٣	٤	٥	٦	٧	٨	٩	١٠	١١	١٢	١٣	١٤	١٥	١٦	١٧	١٨	١٩	٢٠
النيكارب	20	33	66	60	45	50	62	23	21	27	33	35	25	32	29	30	0	75	33	11
بانول	23	38	77	72	65	57	84	39	35	46	39	47	40	38	40	32	3	79	45	33
بايجول	27	40	76	63	50	53	77	28	30	35	33	38	35	38	35	27	1	76	35	11
كاربازيل	24	38	75	63	43	57	77	28	29	28	35	27	25	27	32	24	2	76	35	25
كاربوفور	26	39	71	61	44	43	80	29	20	27	38	37	31	33	31	24	1	76	33	8
كاربوفور	6	13	23	22	32	35	28	7	7	27	33	20	15	19	7	5	0	55	39	0
ميتاسيل	27	37	75	67	54	55	70	28	28	33	40	39	30	37	33	25	2	70	33	7
ميزرول	32	48	77	72	64	61	80	40	35	45	39	51	43	39	37	31	0	77	37	30
موام	22	37	71	61	50	52	69	26	28	35	37	37	33	33	32	21	3	76	33	23
O-5353	37	53	80	77	68	65	89	44	39	41	51	40	47	40	47	33	5	78	43	33
زكريان	35	48	79	77	66	61	86	58	37	40	46	47	40	47	47	39	5	77	43	27

- ١- ٢٠% أسيتون / أسيتون هكسان
 ٢- ٢٠% أسيتون + ١٠% بنزين في الهكسان
 ٣- ٢٠% أسيتون / إيثان
 ٤- ٢٠% أسيتون / إيثان
 ٥- ٣٠% أسيتون في الهكسان
 ٦- ٣٠% أسيتون في الهكسان
 ٧- ٢٠% أسيتون + ١٠% بنزين في الإيثان
 ٨- ٢٠% أسيتون في الهكسان
 ٩- ٢٠% أسيتون في الهكسان
 ١٠- ٢٠% أسيتون في الهكسان والصينك هكسان
 ١١- ٣٠% أسيتون في الصينك هكسان
 ١٢- ٢٠% أسيتون في الصينك هكسان
 ١٣- ٣٠% أسيتون في الإيثان
 ١٤- ٣٠% أسيتون في الإيثان
 ١٥- ٣٠% أسيتون في الإيثان والهكسان
 ١٦- ٣٠% أسيتون في الإيثان والهكسان
 ١٧- أسيتون هكسان
 ١٨- إيثانول
 ١٩- ١٠% إيثانول + ١٠% بنزين + ٢٠% أسيتون في الإيثان
 ٢٠- كلوروفورم
 أنواع معبأة بالأجار - أجار

جدول رقم (٣-٢٢) : تأثير طبيعة مادة الإصصاص ونظام المنبيات
المستخدم على قيم معدل المبرين لبعض السموم :

سيلكا جيل	سيلكاجيل						أكسيد ألومنيوم		اسم المركب
	٨	٧	٦	٥	٤	٣	٢	١	
98	58	69	64	67	70	82	95		الدرين
69	-	43	28	52	34	63	87		« بنزين هكسا كلوريد
58	-	37	18	46	21	55	78		٢- بنزين هكسا كلوريد
98	74	62	57	65	65	78	95		بارا , بارا-د
90	50	58	46	59	50	73	89		أورثو , بارا-دنت
91	52	54	39	57	42	69	89		أورثو , بارا-دنت
98	67	62	53	49	53	75	93		بارا , بارا-د
-	-	48	27	59	14	55	31		دايكلورو بنزوفينون
58	30	48	48	65	12	52	37		ديالدين
-	-	52	35	58	17	64	65		إندوسلفان - أ
-	-	-	-	12	2	9	4		إندوسلفان - ب
-	-	52	26	49	13	61	51		إندرين
98	48	62	53	95	58	78	95		هبتاكلور
-	-	-	-	39	17	57	99		هبتاكلور إيبوكسيد
-	28	36	10	-	-	-	-		ميثوكسي كلور
77	67	46	26	52	25	57	71		بارا , بارا-د

- ١- هكسان
- ٢- بتروليم إيثر (٩٤) + بارافين سائل (٥) + ديوكسان (١)
- ٣- هكسان
- ٤- بتروليم إيثر (٩٤) + بارافين سائل (٥) + ديوكسان (١)
- ٥- بتروليم إيثر (٤) + بارافين سائل (١)
- ٦- سيكلوهكسان (٧) + بارافين سائل (٢) + ديوكسان (١)
- ٧- سيكلوهكسان (٩) + بارافين سائل (١) + بنزين (٩)
- ٨- سيكلوهكسان (٩٢) + سيليكون (٨)

جدول رقم (٣-٢٤): تأثير نظام المذيبات المستخدم ونوع الطبقة على معدلات سريان بعض السموم الفوسفورية العضوية

Kieselguhr / Alumina						Silica gel			المركب
٩	٨	٧	٦	٥	٤	٣	٢	١	
٠	٥٨	٣	٠	٢٧	٠	٢٤	١٤	٥	أزيتوس ميثيل
٢٧	٩٢	٣٩	٣٦	٩٦	٤٥	٨٠	٦٦	٥٢	كلورفينثيون
٩	٨١	١٢	١٠	٥٢	١١	٥٢	٢٧	١٦	كلورثيون
٠	٣	٠	٠	٢٣	٣	١٧	١٠	٤	داي كلورفوس
٠	١٢	٠	٠	٢	٠	٧	٤	٢	داي ميثويت
٣٩	-	٥٧	٥٠	٩٦	٣٨	٨٨	٨٢	٦٠	إيثيون
٤٥	٤٣	٦٨	٦٤	٩٦	٦٠	٨١	٦٨	٥٠	فينكلورفوس
٠	٨١	٢	٠	٥٧	٠	٤٥	٢٩	١٢	مالاثيون
٩٥	٩٠	١٨	١١	٨٠	١٤	٧٢	٦٢	٣٧	باراثيون
٣٠	٩٠	٣٨	٤٢	٩٥	٤٣	٨٤	٧١	٥٤	أينكاثيون
٣٢	٩٢	٤٤	٣٩	٩٦	٣٣	٨٤	٧٥	٦٠	فوريت
٠	٧٨	٠	٠	٠	٢	٦٥	٤٤	٢٢	فوسفاميدون
٠	٩٠	٣٦	٢٣	٩٠	١٨	٦٦	٦١	٤٦	نيوميتون

١- هكسان: أسيتون (١:٩)

٢- هكسان: أسيتون (١:٩)

٣- هكسان: أسيتون (١:٦)

٤- بتروليوم إيثر

٥- سيكلوهكسان : أسيتون (١:٩)

٦- سيكلوهكسان

٧- بتروليوم إيثر

٨- سيكلوهكسان : أسيتون (١:٩)

٩- هكسان : بارالين (١:٢٠)

٧- تأثير درجة حموضة الوسط (Medium pH effect) :
تختلف مواد الإسمصاص من حيث درجة حموضتها والتي تتفاوت قيمتها في المادة الواحدة من مصنع لآخر للاختلاف في التحضير والتجهيز وظروف التخزين مما يؤثر بدوره في النهاية على قيم معدل السريان للمركب المفصول .

٨- تأثير المنسوب : الطور المتحرك (Mobile phase) :
وقد سبق للتكلم عن تأثيره .

٩- تأثير البقعة (Spot size effect) :
يتأثر حجم البقعة وشكلها (Spot size & shape) سواء أكانت في صورة مستديرة أو مزیلة أو مقلطحة ويرجع ذلك لكمية التركيز المنقط فكما زادت التركيز المستخدم كلما زادت حجم البقعة عند التنقيط أي على خط البداية كلما زادت حجم البقعة المفصولة نتيجة التطوير والإظهار .
وقد يكون لطبيعة تطبيق مادة أو مواد الإظهار أثره أيضا على حجم وشكل البقعة وقد يكون لطبيعة تطبيق مادة أو مواد الإظهار أثره أيضا على حجم وشكل البقعة وقد ينجم عن تزييل فيكون من الصعوبة بمكان التحديد الدقيق لقيم معدلات السريان .

تفاعلات التحول (Conversion reactions) :

يكون لبعض جزيئات السموم المقدرة علي إعطاء فلورمنس طبيعي لكنه في غالب الأمر لا يكون كافي لإجراء عمليات التقدير الكمي ولذا يكون من الضروري والحاجة إلي إجراء بعض المعاملات التي من شأنها إحداث تغيرات في طيف الإشعاع وكثافته من خلال تعريض الكروماتوجرام لدرجة حرارة عالية $200^{\circ}\text{C}/5$ دقيقة أو الرش بأحماض أو قواعد قوية متنوعة بالتسخين وهو ما يؤدي إلي حدوث تغير في التركيب الكيميائي لجزيئاتها والذي يؤدي بدوره إلي إمكانية تتبع آثار ضئيلة منها مثل الروتينون والوارفارين والكومافوس والكارباريل (وفي حالة مركب الكارباريل :السيفين فإن رش الكروماتوجرام بأيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم الكحولية ٠.١ عياري يؤدي إلي إنفراد أنيون ألفا نافثول الفلوروسنسي) .

كذلك فمعاملة كروماتوجرام مركب الكابتان بعد تطويره علي ألواح السيليكا جيل برشه بنترات الفضة ثم بمحلول مائي من كلورات الصوديوم والتسخين علي درجة $100^{\circ}\text{C}/5$ دقيقة أدي لتتبعه بكميات ضئيلة . وفي بعض الحالات الأخرى يتم معاملة السموم من عائلة الفوسفوثيوات (Phosphothioate) بالبرومين فتتأكسد ذرة الكبريت بجزيئات السم ويتحول إلي مشابه كبريتي أكثر قدرة علي الإنبعاث الفلوروسنسي كما بحالة الدايميثويت وكذلك المالاتيون التابع لعائلة مشتقات حمض الداي فوسفوثيوك ،كذلك نجحت أيضا مع بعض أفراد مجموعة سموم الترايأزينات المحتوية علي الكبريت .

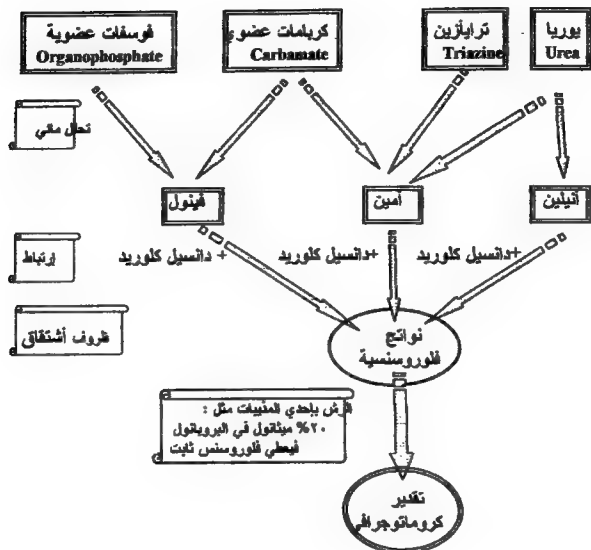
تفاعلات الإشتقاق (Derivatization reactions) :

تعد تفاعلات تكوين مشتقات لبعض السموم أحدي الإتجاهات لطرق التحليل السريعة وذات درجة عالية من الحساسية لتتبع وتقدير بعض السموم خاصة عالية القطبية منها كالسموم الفوسفورية العضوية والكرباماتية العضوية والترايأزينات واليوريسا والتي يصعب تحليلها بواسطة الكروماتوجرافي الغازي نظرا لقلّة ثباتها الحراري وإنخفاض بعض الكاشفات لها (Detectors) .

وتعتمد هذه التفاعلات علي عملية إشتقاق بعض السموم أو نواتج تحللها المائي مع بعض الجواهر الكشافة بفرض الحصول علي مشتقات لها فلوروسنس أو لون معين يمكن تقديره وقد يحدث إرتباط بين جزيئات المركب مع جزيئات الجواهر الكشاف علي درجات حرارة أو حموضة معينة.

ومن الأهمية بكان هنا الأخذ في الإعتبار زمن التحليل المائي القلوي أو الحامضي والمتوقف علي طبيعة التركيب الكيميائي للمركب .
وفيما يلي أهم التفاعلات التي تتضمن تكوين لون أو مشتق فلوروسنسي كإختبار تأكيدي يعتد به :

• تفاعل كلوريد الدانسيل - 4-dimethyl amino naphthalene-1-sulfonyl chloride) مع نواتج التحلل القلوي لبعض السموم الفسفورية العضوية والكرياماتية العضوية والترايزينات واليوريبا والهيدروكسي بيفينولات والشكل التالي رقم (٣-١٩) يوضح كيفية أو آلية تكوين مشتقات الدانسيل



شكل رقم (٣-١٩) : آلية تكوين مشتقات الداتسيل

ومثال آخر هو تفاعل مركب ٤-كلورو-٧-نيتروبنزو-١،٣-٢-أوكساديازول (4-chloro-2,1,3-Oxadiazole : NBD-Cl) مع الأمينات الأولية والثانوية وإعطاء مشتقات فلوروسنسية عالية الحساسية وهي أكثر دقة من مركب الدانيسيل كلوريد ويجب الأخذ في الاعتبار أن هذا المركب لا يعطي مشتقات فلوروسنسية مع الأمينات الأروماتية أو الفينولية حيث يستخدم هذا الجوهر للتأكد من النتائج المتحصل عليها من طريقة الدانيسيل خاصة مع المسموم الكرياماتية والتي قد تصل درجة حساسية التقدير إلى النانوجرام مع إمكانية الملاحظة المرئية للأشعة فوق بنفسجية .

وهناك عدة جواهر يمكن إستخدامها لإعطاء مشتقات فلوروسنسية مثل :

- ٢-داي فينيل أسيتيل ١،٣-إندانيون -١-هيدرازوم (2-diphenyl Indanion-1-hydrazom)
- ٢-هيدروكسي-٥-ميثوكسي بنزين هيدرازين (2-hydroxy-5-methoxybenzene hydrazid)
- أوكسي فينيلين داي أمين (O-phenylene diamine) .
- أوكسي فيثالدheid (O-phcthaldchyd) .
- دايميتون للمركبات المحتوية على مجموعة كيتو أو ألدهيد (كربونيل).
- يستخدم جوهر مالميد (Maleimide) مع مشتقات الفينول .
- وهناك جواهر أخرى أمينية مثل :
- ٢،٣-ثيئالين داي ألدهيد
- *ملفو إندونيل كلوريد
- *فلورسكانين

الباب الرابع

الطرق الاسبكتروفوتومترية

الطرق الاسبيكتروفوتومترية لتتبع وتقييم بعض السموم والملوثات البيئية

١-الإتبعات (الطيف) الكهرومغناطيسي (Electromagnetic Spectrum) :

تعتمد الدراسة الكيميائية للأنظمة الحية وغير الحية على فهم التركيب الدقيق للعناصر المكونة لها كوحدات بنائية كيميائية صغيرة متماثلة ومتسوية في الشحنة حيث لها نفس الرقم الذري بغض النظر عن الاختلاف في رقم الكتلة وعلاقة ذلك بالخواص الطبيعية والكيميائية.

حيث ينتشر بالطبيعة تسعون عنصرا :

▪ أكثر هذه العناصر انتشارا بالأنظمة الحية هي :

الهيدروجين (٦,٣%)

الأكسجين (٢٥,٥%)

الكربون (٩,٥%)

النيتروجين (١,٤٥%)

وبالأنظمة الغير حية هي :

الأكسجين (٤٧%)

السيليكون (٢٨%)

الألمنيوم (٧,٩%)

الحديد (٤,٥%)

سواء أكانت مرتبطة مع نفس الذرات أو مع ذرات عناصر أخرى مكونة ملايين الجزيئات كوحدات كيميائية بنائية أكبر.

و يتكون العنصر من دقائق تعرف بالذرات (Atoms) والتي بدورها تتكون من دقائق أصغر وهي :

١-النواة (Nucleus):

وهي مركز ذرة العنصر وتحتوي على الشحنة الموجبة وحجمها صغير جدا (١٠⁻¹³ سم) إذا ما قورنت بقطر الذرة كله (١٠^{-٨} سم) كما تحتوي

على البروتونات والنيوترونات والبوزيترونات والميزونات متوزعة بداخلها بصورة تتغلب بواسطتها على قوى التنافرين هذه الشحنت الموجبة.

٢- الإلكترونات (Electrons) :

جسيمات سالبة تتوزع في مدارات (مستويات طاقة) دائرية مغلقة حول النواة ولكل منها مستوى طاقة يسمى برقم الكوانتم الرئيسي (Principle quantum: n) ويأخذ القيم أو الرموز التالية $1:k, 2:L, 3:M, 4:N, 5:O, 6:P$ من الداخل إلى الخارج حيث أن طاقة الإلكترون بكل مستوى ثابتة ، شكل رقم (٤-١) .

وعند انتقال الإلكترونات من مستوى طاقة داخلي لآخر خارجي بعد امتصاصه كمية من الطاقة مساوية للفرق في طاقة المستويين أو حين ينتقل مستوى طاقة خارجي لمستوى داخلي يفقدها في صورة إنبعاث (Emission) في صورة أشعة كهر ومغناطيسية ذو تردد معين .

أما من حيث التوزيع الإلكتروني فنجد أن الإلكترون يشغل أولا المدار الأقل طاقة الشاغر فيشغل المدار (1S) قبل المدار (2S) ويشغل المدار (2S) قبل (2P) وهكذا كما لا يشغل أي مدار بأكثر من إلكترونين لكل منها رقم كوانتم مغزلي مخالف للآخر . وعند شغله مدارات متساوية في الطاقة $2P_x, 2P_y, 2P_z$ فإنه يميل لتوزيع نفسه بشكل مفرد قبل حدوث الازدواج الإلكتروني وهو ما يعزى لقوى التنافر بين الإلكترونين الموجودين -
النهاية نجد أن عدد الإلكترونات المساوي لعدد الشحنة الموجبة بالنواة يزداد بمقدار الواحد من عنصر لآخر ويوضع في مكانه الصحيح حسب القواعد السابقة .

وحركة الإلكترون بالمدار لا تعالج على أنها جسيم متحرك بل كموجة يعبر عنها بدالة موجيه ذات طول موجي وتردد معين ومن هنا يمكن دراسة خصائصه المختلفة (طاقته) فيجانب وجود كتله له كجسيم وشحنة وحجم إلا أن له خصائص موجبة يحدث لها حيود عند سقوطها على البلورة وعليه يمكن القول بأن حركته ترتبط بدالة موجيه يتوقف طولها الموجي على كتلته وسرعته حيث :

$$\text{الطول الموجي } (\lambda) = \text{ثابت بلانك } (h) \div \text{كتلته } (m) \cdot \text{سرعته } (V)$$

حيث (mv) تسمى بكمية الحركة أو العزم .
ويمكن تقدير سرعة وكمية الحركة والوضع لجسم متحرك بصورة
مطلقة في أي وقت وهو ما يعبر عنه بقاعدة عدم التأكد (Un-certainty Principle)
ولهذا يعبر عن مقدار عدم التأكد في تحديد مكانه (Δx) حيث :

$$(\Delta x) \cdot (mv) = \text{ثابت بلانك} (h) \div 2\pi$$

درجة عدم التأكد في تقدير للطاقة $(E) \pm \Delta E$ (درجة عدم التأكد في تقدير الزمن) $= h / 2\pi$

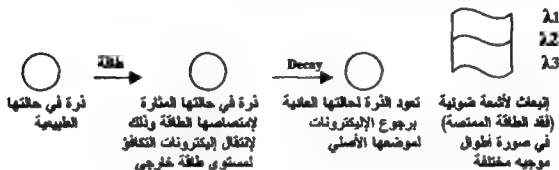
وكما زادت درجة التأكد في تقدير كمية الحركة زادت قيمة عدم التأكد في
تقدير المكان لجسيم والعكس صحيح لهذا وضع شرودنجر معادلة تصف
حركة الإلكترونات كموجة مستقرة في الذرة معبرا عنها بالدالة الموجية (ψ)
وتلاحظ علاقة قوية بين موضع العنصر بالجدول الدوري وطاقة التأين
اللازمة لإزالة إلكترون من ذرة منفردة في حالتها الغازية أي أن الفرق بين
طاقة مستوى تكافؤ الإلكترون و طاقة المستوى الذي يكون قيمة رقم الكوانتم
ملا نهاية حيث تزداد طاقة التأين بزيادة العدد الذري وتقل بزيادة قيمة
الكوانتم (n) لزيادة الحجم الذري وعزل إلكترونات التكافؤ عن النواة لذا تبدأ
الإزالة بالإلكترونات الموجودة في مدار التكافؤ الخارجي أولا لقلّة طاقة
تأينها وهو ما يشاهد تحت الظروف العادية فتتكون الأيونات الموجبة .
ويلاحظ أن إلكترونات التكافؤ هي التي تشترك في التفاعلات الكيميائية
لبعدها عن النواة وطاقها المنخفضة .

أما طاقة التألف (الميل) الإلكتروني (E_A) فهي كمية الطاقة المنفردة عن
إضافة إلكترون لغلاف التكافؤ ويلاحظ أن العناصر التي لها طاقة تأين كبيرة
يكون لها ميل إلكتروني كبير و بالتالي تزداد قوتها المؤكدة .

ويلاحظ أن الحجم الذري الفراغ الذي تشغله الذرة يتغير بتغير الشحنة
النوية (فقد أو اكتساب إلكترونات تبعاً لحالته الكيميائية) .

وترتبط طرف التحليل الطيفي بالانتقالات الإلكترونية (Electron transition)
بين مستويات الطاقة فعندما تمتص ذرة عنصر ما في حالتها المنفردة
(Ground state : GS) كمية من الطاقة الإشعاعية (Radiant energy) أو الكهربائية
(Electrical energy) أو الحرارية (Thermal energy) تنتقل الإلكترونات

الموجودة بمستوى الطاقة الخارجي لمستوى طاقة أعلى فتصبح الذرة مثارة وغير مستقرة (Excited) بتوزيعها الإلكتروني الجديد ولكن سرعان ما تعود لحالتها الأصلية (الطبيعية) مرة أخرى بفقد طاقتها الممتصة (Absorbed energy) في صورة طاقة إشعاعية ضوئية ورجوع الإلكترونات إلى المثارة لموضعها الأصلي كما موضح بالشكل التالي :



شكل رقم (٤-١): يوضح عملية امتصاص وانبثاق الطاقة بالذرات المثارة

حيث يرتبط الطول الموجي للأشعة الممتصة والمنبعثة بعملية الانتقال الإلكتروني لذرة العنصر وحيث أن لكل عنصر تركيبة الإلكتروني الخاص والمميز له فإن الطول الموجي للأشعة المنبعثة والتي يمكن تسجيلها في صورة خطوط (lines) أو أسرطة : حزم (bands) إنعناية أو امتصاصية تظهر في الطيف الكهرومغناطيسي تعد كمؤشر لوجود عنصر ما ، جدول رقم (٤-١) حيث يعد الفرق بين عمليتي الامتصاص والإنبعاث هو فقدان الإلكترون لفاعلية فحرركته من مستواه الأصلي (E_0) لمستوى طاقة أعلى (E) يتطلب إضافة كمية من الطاقة (امتصاص) تساوي فرق الطاقة بين المستويين (E_0 - E) والعكس ما يحدث في الإنبعاث ويكون فرق الطاقة في المستويين في حالات الانتقالات الإلكترونية بالذرة أكبر من مثيلة في حالة الإهتزاز (Vibration) أو الدوران (Rotation) للجزيئي وهي تختلف من جزيئي عنصر لآخر ومن هنا يمكن تعريف العنصر : تحليل نوعي أو الوصفي (Qualitative analysis) بدلالة توصفها في الطيف الكهرومغناطيسي والطيف الناتج عن الجزيئات

يكون بصورة شريط عريض أو مجموعة خطوط مقاربة (Band spectra) ناتجة عن مجموعة انتقالات إلكترونية وقياس الشدة الضوئية (Intensity) لهذه الخطوط أو الأشربة ومقارنتها بمحلول قياسي لنفس العنصر يمكن تقديرها كميًا.

وتخضع عمليتي امتصاص أو انبعاث الأشربة الضوئية لقوانين الكم حيث تتميز ذرة عنصر ما بمستويات طاقة محددة ومن هنا يمكن الربط بين الطاقة (E) والتردد (v) وطول الموجه (λ) من القانون :

$$\begin{aligned} \text{طاقة الفوتون الممتصة أو المنبعثة (E) أوج} &= \\ \text{ثابت بلانك (h) . التردد بالهرتز (v)} &= h v \\ 6.626 \times 10^{-34} \text{ ايرج / ث} &= \\ h \cdot C \cdot v = \lambda / h \cdot C = E & \\ \text{لأن سرعة الضوء (C) } 3 \times 10^{10} \text{ سم / ث} & \end{aligned}$$

وامتصاص الطاقة بالجزئيات يتم عندما تكون :
طاقة الفوتون (E) = طاقة الإنتقالات الإلكترونية بالنرة (الجزئي)

فطاقة الجزئي بالحالة المثارة (M^o) = طاقة الفوتون (h v = E) + طاقة الجزئي في حالته العادية (M)
ولهذا يلاحظ الصغر الكبير لفترة حياة الجزئي المثار (10⁻¹⁰ - 10⁻⁸ ثانية) لذا فتركيزه في أي لحظة يمكن إهماله . ومن هنا يمكن التعريف النوعي أو الوصفي (Qualitative analysis) بدلالة موضعها بالطيف كما يمكن التعريف الكمي (Quantitative analysis) بدلالة قياس شدة كثافة الخطوط أو الأشربة ومقارنتها بمحلول قياسي لنفس الجزئي.

جدول رقم (٤-١) : يوضح مناطق الطيف (الانبعاث) الكهرو مغناطيسي

منطقة الطيف	نوع الامتصاص (الانبعاث)	الطول الموجي (λ)	التردد (ν)	العدد الموجي cm^{-1}
أشعة جاما γ ray	تحول نووي (Nuclear Transformation)	0.001-0.1		
أشعة ميونيّة X - ray	تفاعل متبادل بين الأنوية (Nuclear Interaction) انتقال إلكتروني بالمدارات الداخلية (Outer Elect. Shell Transition)	0.1-1000	$10^{16} - 10^{18}$	
أشعة فوق بنفسجية (Ultra Violet Light:UVL)	انتقال إلكتروني بالمدارات الخارجية (Outer Elect. Shell Transition) انتقال إلكتروني بالمدارات الخارجية (Outer Elect. Shell Transition)	100 nm - 200 nm 200 nm- 400 nm	$10^{15} - 10^{16}$	
الموجات المرئية (Visible Light)	انتقال إلكتروني بالمدارات الخارجية	400 nm - 750 nm	$7.5 \cdot 10^{14}$ $4 \cdot 10^{14}$	25000 13000
أشعة تحت حمراء	اهتزاز جزيئية (Molecular Vibration) اهتزازات جزيئية (Molecular Vibration) دوران جزيئية (Molecular Rotation)	0.75-2.5 2.5 - 50 50 -100	$4 \cdot 10^{14} - 1.2 \cdot 10^{14}$ $1.2 \cdot 10^{14} - 6 \cdot 10^{12}$ $6 \cdot 10^{12} - 10$	13000 4000 4000 200 200 - 10
موجات ميكرونية (Microwave)	حركة إلكترونيات غير مزبوجة الأنوية (رنين إلكتروني مغناطيسي) Electromagnetic Resonance EMR (Molecular rotation)	0.1cm 100 cm	$10^{11} - 10^6$	10- 0.1
موجات الراديو (Radio Waves)	انتقال الاتجاه المغزلي : رنين نووي مغناطيسي (Nuclear magnetic Resonance) (NMR)	1.0 m 1000m	$10^8 - 10^6$	

$$1\text{m} = 10 \quad \text{dm}$$

$$= 100$$

$$= 1000$$

$$= 1000\ 000$$

$$= 1000\ 000\ 000$$

$$= 1000\ 000\ 000\ 000$$

$$= 1000\ 000\ 000\ 000\ 000$$

$$= 1000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000$$

$$\text{cm}$$

$$\text{mm}$$

$$\mu\text{m} = 10^6 \quad \mu\text{m} \text{ (micrometer : micron)}$$

$$\text{nm} = 10^9 \quad \text{nm} \text{ (nanometer : millimicron)}$$

$$\text{pm} = 10^{12} \quad \text{pm} \text{ (pico meter)}$$

$$\text{fm} = 10^{15}$$

$$\text{am} = 10^{18}$$

$$\text{cm} = 10$$

$$= 10000$$

$$= 1000\ 000\ 0$$

$$= 1000\ 000\ 00$$

$$= 1000\ 000\ 000\ 0$$

$$\text{mm} = 10^1$$

$$\mu\text{m} = 10^4$$

$$\text{nm} = 10^7$$

$$\text{\AA} = 10^8 \text{ (Angstrom)}$$

$$\text{Pm} = 10^{10}$$

١-١ طيف الإمتصاص في منطقة الأشعة المرئية:

(التحليل اللوني (Calorimetric) أو الفوتومتري (photometry))

وهو قياس قدرة النظم الكيميائية الملونة (Coloured chemical system) على امتصاص الضوء منطقة الضوء المرئي (Visible light) في مدى طول موجي ٤٠٠-٧٥٠ نانوميتر وهو قياس عالي الحساسية خاصة عند أقصى طرفي المدى السابق. ويعتمد تكوين اللون في النظم الكيميائية على تفاعل مركز نشط (Active site) يحتوى على مجموعة دالة (Functional group) مع جوهـر كشاف (Reagent) أو صبغة (Dye) أو دليل (Indicator) لإعطاء تفاعل كامل ووحيد ذو لون مميز وثابت تردد شدة كثافته اللونية في علاقة خطية مع الزيادة المضطربة في تركيز المادة كما يجب وأن يعطى التفاعل بالطريقة المستخدمة نفس النتائج عند إعادة تكراره مرة أخرى (Reproducibility) تحت نفس الظروف.

ولقد أشار Bouger بأن شدة الكثافة الضوئية لشعاع ضوئي ساقط أو ناقد (P : I) يتناسب مع تركيز المحلول المار خلاله الشعاع الضوئي وسمكه المسار المار فعندما يسقط الشعاع الضوئي (I₀) على جزيئات مادة في محلول ما فإن جزء منه ينفذ (I_t : transmitted) وجزء يمتص بجزيئات المادة (Absorbed : I_a) وجزء منه ينعكس (reflected : I_r) وجزء يتعثر (I_s : Scattering)

وجزاء يمتص بجدران خلية العينة (Ia) . وعليه فإن شدة الشعاع الساقط : الكثافة الضوئية (Io) يمكن حسابها من :

$$I_o = I_T + I_A + I_R + I_S + I_o = I_T + I_A$$

حيث يهمل كلا من الجزء المنعكس والمتبعثر لصغرهما وعليه تكون :

النسبة المئوية للنفوذ
شدة الكثافة الضوئية للشعاع الضوئي للنفوذ / شدة الكثافة الضوئية للشعاع الضوئي للنفوذ
 $100 \times I_o / I_T = (T) \%$

النسبة المئوية لامتصاص
شدة الكثافة الضوئية للشعاع الضوئي لامتصاص / شدة الكثافة الضوئية للشعاع الضوئي لامتصاص
 $100 \times I_o / I_A = (A) \%$

ولقد أشار Lambert بأنه عندما يسقط شعاع ضوئي (Io) أحادي اللون : ذو طول موجي معين (monochromatic) خلال محلول مادة ما فإن التغير في شدته الضوئية وينخفض بعلاقة أسية بزيادة سمك مسار الوسط المار فيه (b) مع ثبات التركيز .

فيفرض أن النقص في شدة الكثافة الضوئية خلال الوسط هي dI وبالأخذ في الاعتبار امتصاص جزء من شدته الضوئية خلال سمك الوسط المار فيه (b) : إذن شدة الكثافة الضوئية للشعاع عند b= صفر هي Io وعند X= b هي I

$$\ln I_o - \ln I = \ln I_o / I = A = Kb$$

حيث : K هو ثابت الامتصاصية أو معامل الانخفاض (Extinction coefficient) ويتوقف على :
أ - الطول الموجي (λ) المقاس عليه
ب - تركيز الوسط المادي المقاس (C)
ج - طبيعة الوسط المار فيه

وأشار Beir إلى أنه عندما يسقط شعاع ضوئي أحادي (monochromator) ذو طول موجي معين خلال محلول مادة ما فيحدث تغير في شدة كثافته الضوئية

فتتخفض بعلاقة أسية بزيادة تركيز الوسط المار فيه (c) مع ثبات طول مسار الضوء (b) وعلى فأن:

$$\ln I_0 - \ln I = \ln I_0 / I = A = Kc$$

- حيث (K) هو ثابت الامتصاصية أو معامل الانخفاض ويتوقف على
- الطول الموجي (λ) المقاس عليه .
 - طول مسار الضوء المار (b) .
 - طبيعة الوسط المار فيه .

ويجمع القانونين معا

$$\ln I_0 - \ln I = \ln I_0 / I = K.b.c.$$

$$A = a.b.c = \epsilon.b.c$$

- حيث : (a) ثابت الامتصاصية النوعية وتميز لتر جم⁻¹ سم⁻¹
 (ε) ثابت الامتصاصية المولارية وتميز مول⁻¹ سم⁻¹
 = ثابت الامتصاصية النوعية × الوزن الجزيئي.

ويقال ثابت الامتصاصية المولارية (ε) :

- قوى عندما يكون في حدود ١٠٠٠٠
- ومتوسط عندما يكون في حدود ٥٠٠٠
- وضعيف عندما يكون في حدود ١٠٠٠

ومعامل الامتصاص المولاري إحدى دلالات الحساسية (Sensitivity index) للحكم على النتائج المتحصل عليها ويحصل عليه من قانون بير أو يحسب بدقة بأخذ معدلات الامتصاص المولاري لكل نقطة على المنحنى ويطبق عليها .

كذلك تستخدم دلالة ساندل (Sandel) وهي عدد الميكروجرامات من المركب المتحولة لنتائج ملون في محلول بمقطع ١ سم وتعطى امتصاص ٠,٠٠١ وحدة امتصاص وتساوى الوزن الجزيئي ÷ (ε)

ولا يمكن تطبيق قانون بيير مباشرة في عملية التحليل اللوني حيث أنه لا يمكن تقدير كلاً من I_0 و I بدقة ويرجع ذلك لأن جزء من الأشعة الساقطة على العينة يحدث لها انعكاس على جدر الخلية كما يحدث تفريق أو تشتت للأشعة.

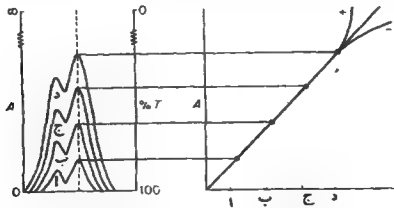
ولتصحيح هذا الخطأ فإن القياس يتم بمقارنة الأشعة الخارجة من العينة من المذيب أو المرجع بالأجهزة وحيدة الحزمة (Single beam) أما بالأجهزة ذات الحزمتين (Double beam) فيتم التصحيح بمقارنة طاقة الأشعة الخارجة من العينة مع الأشعة الخارجة من المذيب وعليه يمكن التعبير عن الامتصاص (A) بالمعادلة :

$$(A) = I_0 - I \quad \text{أو} \quad (A) = \frac{I_0}{I} \quad (\text{الشعاع الساقط})$$

وتعتبر العلاقة الخطية بين التركيز والامتصاص في قانون بيير محدودة في مدى معين ويحدث الانحراف في شكل هذه العلاقة بمجموعة من العوامل:

١- الانحراف الناتج عن زيادة التركيز:

حيث يحدث انحراف عن العلاقة الخطية في التركيزات المرتفعة بالجانب الموجب أو السالب حيث يمكن تطبيق قانون بيير على المحاليل المنخفضة التركيز للمركبات بنجاح بدقة حيث أن قانون بيير محدود لمنطقة معينة من التركيز فالجزئيات بالمحاليل المركزة تكون متقاربة جداً لدرجة تأثيرها في توزيع الشحنات على الجزئيات المجاورة وهذا التأثير يؤثر بدوره على الامتصاص ، شكل رقم (٢-٤) .



شكل رقم (٢-٤): علاقة الطيف مع التركيز حيث تترجم البيانات الطيفية إلى علاقة قانون بيير

٢- الانحراف الكيميائي :

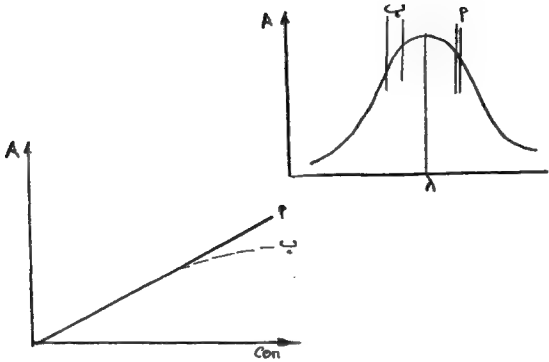
حيث يمكن أن يحدث انحراف عن قانون بير نتيجة حدوث تفكك (Dissociation) أو تجمع (Association) للجزيئات في محلول عينة أو يحدث نتيجة تفاعل جزيئات المادة مع جزيئات المذيب وهو ما يحدث مع اتران الليكرومات في محاليلها المائية :



وتركيز هذه الأيونات يتوقف على تركيزها الأولى حيث يكون معامل الامتصاص المولارى لليكرومات عند طول موجي معين مختلف عن نوع الأيونات الأخرى . ونظرا لأن معامل الامتصاص الكلى للمحلول يتوقف على تركيز هذه الأيونات والتي تتغير نسبتها بالتخفيف فإن هذا ما يؤدي للانحراف عن قانون بير .

٣- الانحراف الناتج عن الجهاز :

يبنى الإستنتاج الرياضي لقانون بير على افتراض استخدام أشعة وحيدة الطول الموجي إلا أن معظم الأجهزة تعمل على مدى ضيق معين من الأطوال الموجية والذي يعتمد على نوع وحدة فصل الأشعة بالجهاز . فأجهزة الفوتومتري تستخدم بها المرشحات وهنا يكون عرض الحزمة الضوئية كبير فتزداد عدد الأطوال الموجية المستخدمة في التقدير مما يؤدي للانحراف عن قانون بير حيث يكون الانحراف صغير عند استخدام حزمة تحوى على أقل عدد ممكن من الأطوال الموجية وعلية فعند إدخال منشور (prism) أو محزوز (Grating) بالتصميم فيقوم بفصل الأطوال الموجية عن بعضها ثم تؤخذ حزمة يكون عدد الأطوال الموجية فيها أقل ما يمكن فيقل معها قيمة الانحراف الذي يظهر نتيجة تغير في قيمة معامل الانكسار المولارى خلال الحزمة :



شكل رقم (٤-٣) : تأثير مدى نطاق الأطوال الموجية على الانحراف
 حزمة أ : انحرافها صغير لأن قيمة معامل الامتصاص المولى لا يتغير كثيرا خلال مدى الحزمة الصغير .
 حزمة ب : انحرافها كبير لأن قيمة معامل الامتصاص المولى يتغير كثيرا خلال مدى الحزمة الكبير .

٤- تجهيز العينة واختيار المذيب المناسب :

يجرى تحليل محلول العينة بمذيب مناسب كما يجب استخدام نفس المذيب بالعينة المرجع . ويشترط في المذيب المستخدم :

- ألا يمتص الأشعة في منطقة الطول الموجي المقاس فيه العينة.
- ذوبان المادة المراد تقدير تركيزها جيدا وبجائز .
- بالعينات المحتوية على إنزيم يستخدم محلول منظم كمذيب بحيث لا يمتص الأشعة على الطول الموجي المستخدم في التقدير.

ويجب و ألا تحتوى العينة المجهزة على شوائب تتفاعل مع جوهر اللون فقد تنتج لون يمتص بجانب لون العينة الأصلي عند نفس الطول الموجي لذا يلزم التنقية الجيدة للمركب كما يجب وأن تكون العينة ذاتية تماما

ومتجانسة كذلك يجب وأن يكون المذيب المستخدم خالي من الشوائب التي قد تمتص الأطوال الموجية المقاس عليها .

٥- الحرارة (Temperature) :

يؤدى التغير في درجة الحرارة $+ ٥^{\circ}\text{C}$ لإزاحة التوازن الأيوني (Ionic Equilibrium) علاوة عن أن الزيادة في درجة الحرارة ينتج عنها تأثير على الأيونات بالمحلول فمثلا يتغير لون محلول كلوريد الحديدك من البنسى المحمر إلى البرتقال المحمر بالتسخين .

٦- تأثير عرض الشق (slit) على الامتصاص :
فكلما زاد عرض الشق كلما زاد مدى الأطوال الموجية النافذة للعينة وكلما زاد القصور وهنا تكون العلاقة غير خطية والعكس صحيح حيث يزداد قيمة الامتصاص (علاقة خطية) .

تصميم أجهزة القياس اللونى (Photometry Instrumental Design) :

غالبا ما تختلف الوحدات المكونة للجهاز بعض الشيء في جزء من وحدة أو عدة أجزاء في وحدة أو أكثر ولكن تظل الفكرة الأساسية التي يبنى عليها تصميم الجهاز واحدة وثابتة وهى :

١- مصدر الضوء : مصدر الأشعة (light : radiation source) :

- يجب وأن تتميز الأشعة الضوئية الناتجة من المصدر بما يلى :
- أن تكون الأشعة ثابتة من حيث كثافتها الضوئية (Uniform Intensity)
- خلال مدة القياس وفي نفس الوقت مستمرة (Continuous) .
- أن تكون الأشعة محتوية على كل الأطوال الموجية للمدى المستخدم في التقدير بالجهاز .

- ومن هنا وجب توصيل الجهاز على مصدر تيار على درجة عالية من الثبات أو يتم توصيل الجهاز بمثبت تيار كهربى (Stabilizer) ليعطى أشعة ثابتة ومستقرة ومستمرة ومنظمة في شدة كثافتها الضوئية .

ومن أمثلة اللمبات المستخدمة كمصدر ضوئي :

- لمبة التنجستن (Tungsten Incandescent) والتي تعمل على درجة حرارة ٢٨٦٠-٢٩٠٠ كالفن وتنتج الأشعة من توهج الفيل (Filament) نتيجة تذبذبة ذرات مادته وبطول موجي يتراوح بين ٣٢٠-٢٥٠٠ نانوميتر. ويلاحظ احتوائها على جزء كبير من الأشعة تحت حمراء القريبة لذا يوضع مرشح ضوئي يمتص الحرارة (Heat absorbing filter) بين المصدر الضوئي والعينة فهي تماثل الإشعاع الناتج من الجسم الأسود (Black body radiation) حيث مدى الترددات للموجات الكهرومغناطيسية الناتجة من جسم يمتص كل الأشعة الساقطة عليه حيث يكون توزيع الطاقة على الترددات المختلفة لها ، فقيمة أقصى كثافة ضوئية عند تردد معين يتوقف فقط على درجة الحرارة وليس على مادة الجسم حيث تصبح صفر عند الترددات المرتفعة أو المنخفضة جدا .

٢- وحدة التحكم في الأطوال الموجية (Wave length control) :

حيث تقوم بتوجيه حزمة من الأشعة الضوئية تحتوى على مدى معين من الأطوال الموجية للعينة المراد قياس تركيزها حيث تقوم بفصل مدى معين من الأطوال الموجية عن باقي الأطوال الموجية للأشعة الناتجة من مصدر الإشعاع والمحتوية على جميع الأطوال الموجية وذلك باستخدام مرشحات ضوئية (Filters) تسمح بمرور مدى معين فقط ولا تسمح (تتمص) بمرور باقي الأطوال الموجية الأخرى وهى :

١- فلتر لونه بنفسجي ذو طول موجى يتدرج بين ٤٠٠-٤٣٥ نانوميتر يسمح بمرور هذا المدى ولا يسمح بمرور باقي الأطوال الموجية (اللون المتمم أخضر وأصفر) .

٢- فلتر لونه أزرق وذو طول موجى يتدرج بين ٤٣٥-٤٨٠ نانوميتر يسمح بمرور هذا المدى ولا يسمح بمرور باقي الأطوال الموجية (اللون المتمم أصفر) .

٣- فلتر لونه أزرق مخضر وذو طول موجى يتدرج بين ٤٨٠-٤٩٠ نانوميتر يسمح بمرور هذا المدى ولا يسمح بمرور باقي الأطوال الموجية (اللون المتمم برتقالي) .

٤- فلتر لونه أخضر مزرق وذو طول موجى يتدرج بين ٤٩٠-٥٠٠ نانوميتر يسمح بمرور هذا المدى ولا يسمح بمرور باقي الأطوال الموجية (اللون المتمم أحمر) .

٥- فلتر لونه أخضر وذو طول موجى يتدرج بين ٥٠٠-٥٦٠ نانوميتر يسمح بمرور هذا المدى ولا يسمح بمرور باقي الأطوال الموجية (اللون المتمم أرجوانى) .

٦- فلتر لونه أخضر مصفر وذو طول موجى يتدرج بين ٥٦٠-٥٨٠ نانوميتر يسمح بمرور هذا المدى ولا يسمح بمرور باقي الأطوال الموجية (اللون المتمم بنفسجي) .

٧- فلتر لونه أصفر وذو طول موجى يتدرج بين ٥٨٠-٥٩٥ نانوميتر يسمح بمرور هذا المدى ولا يسمح بمرور باقي الأطوال الموجية (اللون المتمم أزرق) .

٨- فلتر لونه برتقالي وذو طول موجي يتكرج بين ٥٩٥-٦١٠ نانوميتر يسمح بمرور هذا المدى ولا يسمح بمرور باقي الأطوال الموجية (اللون المتمم أزرق مخضر).

٩- فلتر لونه أحمر وذو طول موجي يتكرج بين ٦١٠-٧٥٠ نانوميتر يسمح بمرور هذا المدى ولا يسمح بمرور باقي الأطوال الموجية (اللون المتمم أخضر مزرق).

٣- وحدة وضع العينة (Sample Cuvert : Cups) :

خلايا مصنوعة من مواد شفافة لا تمتص الأشعة في المدى المصمم عليه القياس بالجهاز أي من ٤٠٠ - ٧٥٠ نانوميتر كالزجاج والبيركس ويجب أن يكون شكلها مناسب لتقليل الفقد في الأشعة المنعكسة ولهذا فعادة ما تكون خلايا مكعبة أو بشكل متوازي مستطيلات ويعرض اسم وبراءة توحيد أبعاد الأنابيب لاعتماد شدة الكثافة الضوئية للشعاع النافذ على سمك المسار الضوئي عبر المحلول أي على عرضها .

٤- وحدة قياس الطاقة : الخلايا الضوئية (Detectors : Photoelectric Cell) :

وحدات كهر وضوئية (Photoelectric device) تقوم بتحويل طاقة الشعاع الضوئي الساقط عليها لاشارات كهربية (Electric signals) تستخدم لقياس التغير في طاقة الأشعة معتمدة على :

- الطول الموجي : طاقة الفوتون (Photon energy : E)
- كثافة الأشعة الساقطة على وحدة المساحة / ثانية : E / سم^٢ / ث وكلما كان التغير على مدى كبير من الأطوال الموجية كلما كان افضل .
- استجابتها الكهربائية للوحدة (G) = K₁ (حساسية الوحدة / وحدة قوى الأشعة) . P (وحدة قوى الأشعة) + K₂ (التيار الناتج عن عدم سقوط أشعة : تيار الإظلام) .
- استجابتها خطية (Linear response) سريعة وثابتة فتصل لأقصى استجابتها سريعا وتتأقسية (Co ordinate) مع قوة الأشعة الساقطة .

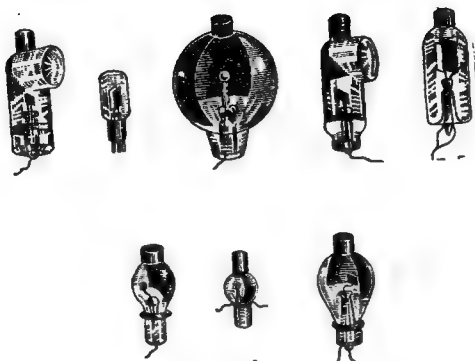
- منخفضة الضوضاء (low noise) وذلك بخفض تيار الإزلام للصفر (dark current) لذا تزود بدائرة مكافئة (Compensating circuit) ليتسنى تميز الإشارات الكهربائية الضعيفة.
- يمكن تكبير (Amplified) الإشارات الناتجة عنها .

٤-١- خلية الانبعاث الضوئي: الخلية الضوئية (Photomessive : Photo cell) تتكون من مهبط حساس للضوء بشكل نصف أسطوانة مغطى سطحها الداخلي بطبقة حساسة ضوئيا (Photo messive layers) كيميكة البيريليوم والنحاس أو السيزيوم والانتيمون .

حيث تتوقف حساسيتها على طبيعة السبيكة والتي ترتبط طاقة الإلكترونات المنفصلة منها بتردد الأشعة الساقطة عليها فطاقة الإلكترون المنفصل $w.v.h = E$ أي دالة الشغل (Work function) وهي كمية الشغل اللازمة لإزالة الإلكترون من الطبقة الحساسة ضوئيا وتساوى طاقة التآين وكلما انخفضت دالة الشغل كلما سهل انفصال إلكتروناته عند امتصاصها للأشعة الضوئية (كالمعادن القلوية ومخاليطها) حيث تزداد عدد الإلكترونات المنفصلة بزيادة شدة الأشعة الساقطة على الكاثود فيزداد فرق الجهد بين الكاثود و الأنود وعند وصولها لحالة التشبع تندفع الإلكترونات المنفصلة من الكاثود للأنود الجامع للإلكترونات والذي يتوسط السطح الداخلي للكاثود فيصبح التيار مستقل عن الجهد ومتناسب طرديا مع شدة الأشعة ، شكل رقم (٤-٥) .

ثم تعود الإلكترونات مرة أخرى للمهبط خلال دائرة خارجية فينتج تيار كهربى يمكن تكبيره .

وعند توصيلها بدائرة كهربية يشاهد مرور تيار كهربى كبير لصغر مقاومتها ويتم تشغيلها بجهد ٩٠ فولت لا أكثر حتى لا يتكون تيار الإزلام بمنطقة التشبع ودون الحصول على أية استجابة إضافية . وتحفظ الخلية بغلاف محكم لحجبها عن الأشعة الكونية مع استخدام نظام تبريد للتغلب على حرارتها .

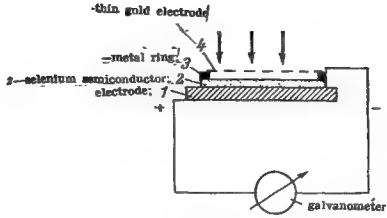


شكل رقم (٤-٥) : خلية الإنبعاث الضوئي

٤-٢- خلية الطبقة الحاجزة: الضوء فولتية (Barrier layer photocell : Photo Voltic Cell)

تتكون من إلكترود مستوى من النحاس أو الحديد مرسب عليه طبقة سيلينيوم شبة موصله (Semiconductor) أعلاها غلالة من الذهب أو الفضة تعمل كالكترود جامع للإلكترونات في المنطقة بينهما حيث تتحرك الإلكترونات من طبقة السيلينيوم بإثارتها للإلكترود الجامع متغلبة على حاجز الجهد بطاقتها المكتسبة ، شكل رقم (٤-٦) .

وعند توصلها بدائرة كهربية يشاهد مرور تيار كهربي كبير لصغر مقاومتها يقدر بالجلفاتنومتر أو الميكروأميتر ون بدائرة تكبير خاصة مع الأجهزة المزودة بمرشحات.

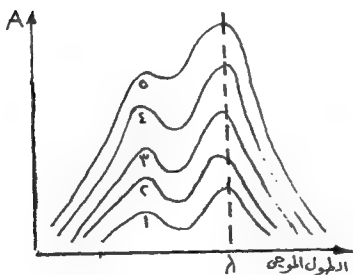


شكل رقم (٦-٤) : خلية الطبقة الحاجزة

٥- وحدة التسجيل : (Recording (meter) Unite) :

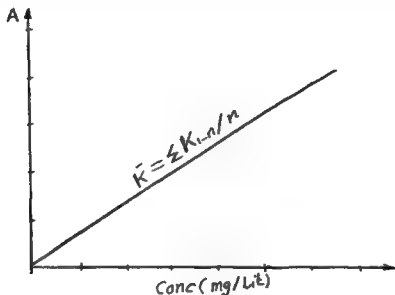
يتم خلالها قياس التغير في طاقة أشعة الإمرار الضوئي أو الامتصاص الضوئي على تنكريد لوحة الجلفانوميتر بمؤشر يتحرك على لوحها. والشكل التالي (٧-٤) يوضح نموذج تخطيطي لأجهزة التحليل اللوني نو خلية ضوئية واحدة ونو خليتين ضوئيتين .

المنحنى القياسي أو المعياري (Standard : Calibration Curve)
 وهو منحنى يربط بين تراكيزات متدرجة من المادة المراد قياس تركيز مجهول لها والامتصاص المقابل لكل تركيز ويجري تنفيذه كما يلي .
 □ يتم عمل عدة تراكيزات متدرجة ومعلومة التركيز من المادة النقية (Active ingredient : AI) للمادة المراد قياس تركيز محاليل لها .
 □ يؤخذ التركيز المتوسط منها ويتم قياسه مع تغيير الطول الموجي تدريجياً بتغيير المرشحات الضوئية الواحد تلو الآخر مما يؤدي بدوره لتغير متتابع في شدة الكثافة الضوئية حتى نحصل على أقصى امتصاص (Absorption Max) ويكون عنده أنسب طول موجي للقياس (λ_{max}) كما يمكن أن يتعين ذلك من خلال رسم منحنى طول موجي - امتصاص شكل رقم (٨-٤) .



شكل رقم (٨-٤) : تحديد أنسب طول موجي للقياس

- بعد تعيين أنسب طول موجي للقياس يتم قراءة الكثافة الضوئية (Optical density : OD) للتركيزات المتدرجة (بثلاث مكررات على الأقل)
- يتم توقيع قياس الكثافات الضوئية للتركيزات المستخدمة على المحور الصادي (Y) والتركيزات المستخدمة على المحور السيني (X) فنحصل على خط مستقيم وهو ما يعرف بالمنحنى القياسي أو المعياري ، شكل رقم (٩-٤) .



شكل رقم (٩-٤): يوضح أعداد المنحنى القياسي لمركب ما

- من المنحنى وبطريقة مباشرة (Direct method) يمكن الحصول على تركيز أى كثافة ضوئية لعينة مجهولة التركيز من نفس المادة . أو يتم الحصول عليها بطريقة غير مباشرة (Indirect method) وبدقة أكبر من خلال قسمة قيمة الكثافة الضوئية لكل تركيز (O.D) على قيمة التركيز الناتجة منه أي $\text{Conc. } 1 / \text{O.D}_1$ فنحصل على الثابت K. ويجرى المثل مع باقي التركيزات فنحصل على ثابت (K_2) للتركيز الثاني ، (K_3) للتركيز الثالث وهكذا ثم نجمع قيمة هذه الثوابت والتي تتفاوت قيمتها تبعاً

لدرجة التركيز ثم تنقسم على عددها (n) فنحصل على ثابت العام K^-

$$K^- = \Sigma K_1 - n/n$$

وباستخدام قيمة الثابت K^- يمكن ترجمة أي كثافة ضوئية لتركيز عينة من نفس المادة التي تم عمل منحني قياسي لها وذلك بقسمة قيمة الكثافة الضوئية المقاسة على الثابت العام (K^-) :

$$O.D / K^- = \text{Conc.}$$

ولتصحيح الخطأ الذي ينتج أثناء القياس حيث لا بد من مقارنة الأشعة النافذة من العينة المرجح (المقارنة) بالعينة مجال القياس وذلك في حالة الأجهزة ذات الحزميتين أما في الأجهزة ذات الحزمة الواحدة فيتم ضبط الجهاز على ١٠٠% أمرار ضوئي (صفر امتصاص) في وجود عينة المقارنة وقيل قياس العينة مجال التقدير.

تخفيف العينات (Samples Dilution)

يحتاج الأمر عند قراءة الكثافة الضوئية لبعض العينات إجراء عملية تخفيف للعينة نتيجة القراءة العالية جدا للكثافة اللونية والتي قد تخرج عن نطاق المدى المناسب للقياس والتي تزيد من قيمة الخطأ النسبي في حالة عدم التخفيف وفي هذه الحالة يتم التخفيف للنصف أو أعلى على حسب قراءة الكثافة الضوئية بالمدى المناسب للقياس (٠,٢-٠,٨) ثم نترجم لتركيز حيث تضرب بعد ذلك في قيمة معامل التخفيف .

تقوية العينات (Sample fortification)

يستدعى الأمر أثناء القياس للكثافة الضوئية لبعض العينات إجراء عملية تقوية لها نتيجة لوقوعها خارج نطاق القياس (أقل من المدى ٠,٢) حيث قد ترتفع نسبة الخطأ النسبي في هذا المدى وهنا يتم عمل تركيز معلوم من نفس المادة ونقرأ الكثافة الضوئية له ونترجم إلى تركيز وليكن (C_r) ثم نضاف إليه بعد ذلك العينة الضعيفة بنفس الحجم ونقرأ الكثافة الضوئية ونترجم إلى تركيز وليكن (C_t) ثم يحسب تركيز العينة الضعيفة والتي تم تقويتها بطرح قيمة التركيز C_t من التركيز C_r فنحصل على التركيز الضعيف للعينة بدقة .

استخدام أجهزة القياس اللوني أو الفوتومتري في التحليل الكمي للسموم والملوثات البيئية (Quantitative Analysis)

تعتبر طريقة القياس في الضوء المرئي من أكثر الطرق شيوعاً حيث تعتمد على إضافة مادة مظهرية للون تتفاعل مع المركب وتعطي لون يتدرج في الكثافة تبعاً للتركيز ولذلك يمكن استخدام أجهزة القياس اللوني بالامتصاص في منطقة الأشعة المرئية للتقدير الكمي لمركب أو أيون يمتص الأشعة الكهرومغناطيسية في نطاق الأطوال الموجية لهذه المنطقة حيث يتم تقدير تركيز مادة ما ذات محلول ملون أو متفاعلة مع جواهر كثافة أو صبغات أو أدلة مظهرية للون والتي يعتمد فيها شدة اللون الناتج والمقاس على تركيز المادة حيث يتم القياس على أفضل طول موجي يحدث عنده أقصى امتصاص للمادة المراد قياس تركيزها وذلك من خلال :

- تجهيز عدة محاليل قياسية من المادة القياسية عالية النقاوة متدرجة التركيز لعمل منحنى قياس .
- يتم ضبط الجهاز بتصفيرة على صفر أمرار ضوئي .
- توضح العينة المرجع (Blank) ويضبط الجهاز على ١٠٠% أمرار ضوئي (صفر امتصاص) .
- توضح العينة القياسية (Standard) المتدرجة للتركيز الأوسط ويتم تعيين أنسب طول موجي للقياس والذي يعطي أعلى امتصاص (سبق الإشارة إليه) ثم تسجل قراءة الامتصاص أو النفاذية لهذه النقطة (التركيز) وكذا مع النقاط (التركيزات) الأخرى .
- يتم رسم المنحنى القياس بتوقيع قراءات النفاذية أو الامتصاص في مقابل التركيزات المتدرجة على المحور السيني (X) والحصول على الخط المستقيم (كما سبق)
- توضع العينة المجهولة التركيز على نفس الطول الموجي ويقاس لها النفاذية أو الامتصاص حيث نترجم قراءة الكثافة اللونية (للنفاذية أو الامتصاص) إلى تركيز من خلال المنحنى القياس (كما سبق) .

التحليل الكمي لمخلوط

عند قياس امتصاص مركب مخلوط مع مركب آخر ولهما طيف امتصاص كما بالمنحنى فإنه يمكن تقدير تركيز كل مركب بالمخلوط بتقدير الامتصاص للمخلوط على الطولين الموجيين الخاص لكل منها λ_1 و λ_2 حيث :

$$\begin{aligned} C_2 \epsilon_2 \lambda_1 + C_1 \epsilon_1 \lambda_1 &= A_1 \\ C_2 \epsilon_2 \lambda_2 + C_1 \epsilon_1 \lambda_2 &= A_2 \end{aligned}$$

على الطول الموجي λ_1 على الطول الموجي λ_2

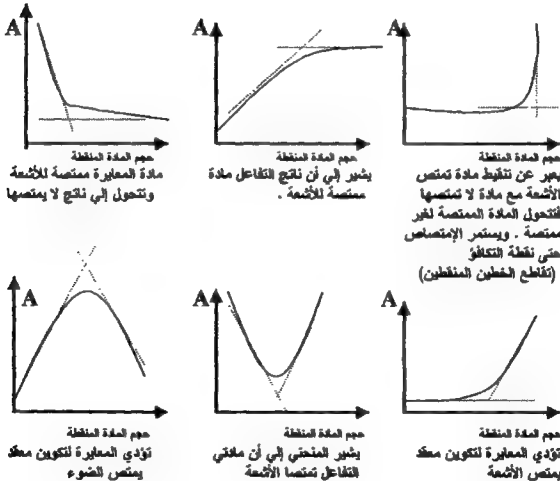
حيث أن الامتصاص للمركب : $\epsilon_1 \lambda_1$ ، $\epsilon_2 \lambda_1$ ، $\epsilon_1 \lambda_2$ ، $\epsilon_2 \lambda_2$ تقدر لكل محلول على حدة من المنحنى القياسي ويحل المعادلتين يمكن إيجاد قيمة C_1 ، C_2

فمثلا عند تقدير مخلوط للكرومات والبرمنجنات :

- يتم أولا تحديد الطول الموجي الذي يحدث عنده أقصى امتصاص للكرومات λ_1 و للبرمنجنات λ_2 .
- يتم عمل سلسلة تركيزات من كلاهما (منحنى قياسي) ثم تقاس تركيزات الكرومات على كل من λ_1 ، λ_2 ثم تقاس تركيزات البرمنجنات على λ_1 ، λ_2 .
- يتم قياس امتصاص مخلوطهما معا على الطول الموجي λ_1 ، λ_2 .
- امتصاص المخلوط عن λ_1
- = امتصاص الكرومات عن λ_1 + امتصاص البرمنجنات عند λ_1 .
- = (ميل الكرومات × تركيزها) + ميل البرمنجنات × تركيزها .
- امتصاص المخلوط عن λ_2
- = امتصاص الكرومات عند λ_2 + امتصاص البرمنجنات عند λ_2
- = ميل الكرومات × تركيزها + ميل البرمنجنات × تركيزها .

المعايرة الفوتومترية (Photometric Titration) :

يمكن استخدام الامتصاص في تحديد نقطة التكافؤ (Equivelant Point) في معايرة المحاليل وذلك باعتبار أن أحد المركبات المتفاعلة أو نواتج تفاعلها تمتص الأشعة في نطاق منطقة الضوء المرئي حيث ترسم العلاقة بين الامتصاص وحجم محلول أحد المواد المتفاعلة (المطلق المنقط) والعلاقة الناتجة يطلق عليها منحنى المعايرة (Titration Curve) وتتكون من خطين مستقيمين لهما ميل مختلف أحدهما يقع قبل الوصول لنقطة التكافؤ والآخر بعد نقطة التكافؤ تكون نقطة التكافؤ هي نقطة تقاطع الخطين. ويتوقف شكل المنحنى على نوع المادة الممتصة ، شكل رقم (٤-١٠):



شكل رقم (٤-١٠) علاقة شكل منحنى المعايرة بنوع المادة الممتصة

٢ - طيف الامتصاص في منطقة الأشعة فوق بنفسجية (Ultra - Violet Absorption Spectroscopy)

يؤدي امتصاص جزئيات المادة للأشعة الكهرومغناطيسية في منطقة الأشعة فوق البنفسجية إلى انتقالات إلكترونية (Electron transition) شكل رقم (٤-١١) نتيجة لأثارها فتصبح غير مستقرة بتوزيعها الإلكتروني الجديد وهو ما يطلق عليه التحليل الطيفي الإلكتروني (Electron Spectroscopy) .

ويتوقف الطول الموجي للأشعة الممتصة على طاقة الانتقال الإلكتروني في الجزيئي أي على التركيب الجزيئي أي تحليل وصفي للمادة (Qualitative analysis) وفي نفس الوقت تتناسب كثافة الأشعة الممتصة مع عدد الجزيئات بالمحلول المار عليه أي تحليل كمي للمادة (Quantitative analysis) وتشمل منطقة الأشعة فوق بنفسجية منطقة الطيف ذات الطول الموجي ما بين ١٠-٣٨٠ نانومتر وتقسم إلى :

□ منطقة أشعة فوق البنفسجية بعيدة (Far (Vaccum) Ultra Violet Light) :
وتتراوح طولها الموجي بين ١٠-٢٠٠ نانومتر حيث يعمل الجهاز هنا تحت تفريغ حيث يمتص الهواء الرطب مكونات الأشعة في هذا المدى يحدث فيها امتصاص للمواد الغير عضوية.

□ منطقة أشعة فوق بنفسجية قريبة (Near Ultra Violet Light) :
وتتراوح طولها الموجي بين ٢٠٠-٣٨٠ نانومتر حيث تعمل في نطاقها معظم الأجهزة المتوافرة ويحدث فيها امتصاص للمواد العضوية والحيوية .

ولذا يجب اختيار الطول الموجي المناسب للقياس حتى لا تحدث نقط انقلاب (Cut off point) لا يحدث عندها امتصاص كامل ، وكلما كان الامتصاص على الأشعة يحدث بعيدا عن منطقة الأشعة المرئية كلما كانت

النتائج أكثر دقة فهي تعتمد على الامتصاص النوعي ويمكن زيادة الحساسية بزيادة سمك مسار الممر الضوئي للشعاع أي بزيادة طول مسار الخلية .

تصميم الجهاز (Instrument Design) :

غالبا ما تتفاوت الوحدات المكونة للجهاز من جهاز لآخر بعض الشيء في جزء من وحدة أو عدة أجزاء من وحدة أو أكثر من وحدة ولكن الفكرة الأساسية المبني عليها تصميم الجهاز واحدة :

١- مصدر الأشعة (Radiation Source) :

- ويجب وان تتميز الأشعة الناتجة من المصدر بما يلي :
 - أن تكون الأشعة ثابتة من حيث كثافتها الضوئية (Uniform intensity) خلال مدة القياس ومستمرة (Continuous) .
 - أن تكون الأشعة محتوية على كل الأطوال الموجبة المستخدمة في التقدير بالجهاز .
 - من هنا وجب توصيل الجهاز بمصدر تيار عالي القياس من مثبت التيار (Stabilizer) ليعطى أشعة ثابتة ومستمرة ومستقرة .
 - وتستخدم لمبة تفرغ كهربى للهيدروجين أو الديوتيرم (Hydrogen discharge Lamp) تعمل على ضغط منخفض وتيار كهربى متردد لإنتاج أشعة ثابتة ومستمرة ومستقرة وتعطى طول موجبة تغطى هذا المدى (١٨٠ - ٣٧٥ نانومتر) .
 - وقد تحتوى بعض الأجهزة على اللتين معا وهنا يلزمها قرية جهد عالي (٣٨٠ فولت) لانبعاث إشعاع ١٩٥- ٣٧٥ نانومتر ويلاحظ وضع مرشح ضوئى خاص بامتصاص الحرارة بين المصدر الضوئى والعينة الامتصاص الأشعة الحرارية .
 - ويوجد نوعان من الأجهزة المستخدمة في تقدير الامتصاص بمنطقة الأشعة فوق بنفسجية من حيث الممر الضوئى :
 - أجهزة وحيدة الحزمة الضوئية (Single beam Spectroscopy) :
 - حيث يوجد مسار ضوئى واحد يصل لوحدة القياس وفيه يقدّر الامتصاص بمقارنة التيار الناتج من الخلية سواء للعينة أو

المرجح (حيث مسار الأشعة من المصدر الوحدة القياس يتم تكبيرة لذا يتم القياس على طول موجى ثابت مناسب يوجهة للعينه بتعديل وضع المرز نو الهندسي للمكان المناسب .

● أجهزة ثنائية الحزمة الضوئية Double beam Spectrossapp :

حيث يوجد مسارين ضوئين يصلان لوحدة القياس أحدهما يمر على العينه ويسمى (Sample beam) والثاني يمر على العينه المرجح ويسمى (References beam) وفيه بقدر الامتنصاص مباشرة من وحدة التسجيل حيث يتم تغير الطول الموجي بطريقة ذاتية مستمرة للوصول على الأطوال الموجية المختلفة والنسبة فيهما هي قيمة النفاذية للعينه كدالة للطول الموجي .

أ - مع الوقت حيث تتناوب الأشعة بين العينه والمرجح بمعدل ٦٠ ذبذبة / ث يتم تسلط على الحالة الضوئية فتقومها التيار متردد سعة تناسقية مع الفرق بين الكثافة الضوئية للحرمين .

ب - في الفراغ : حيث تجزى أشعة المصدر بمجزي وعدة مرارا لمسارين أحدهما يسقط على العينه والآخر على المرجح ثم الخلية الضوئية فيقدر الامتنصاص بمقارنه نسبة الكثافة الساقطة على الخلتين .

٢- وحدة التحكم في الأطوال الموجية (Wave length control) :

حيث تقوم بتوجيه جزء من الأشعة الضوئية تحتوى على مدى معين ضيق من الأطوال الموجية المرغوبة للعينه المراد قياس تركيزها حيث تقوم بفصل مدى معين من الأطوال الموجية للأشعة الناتجة من مصدر الإشعاع وتستبعد باقي الأطوال الأخرى بتشتيتها بوحدة تشتت (Dispensing device) والتي تعطى درجة فصل عالية جدا من خلال عمل مسح لطيف الامتنصاص وأعطاء طيف أكثر تفصيلا لقوة تعريفها العالية (High Resolution)

٢-١- المنشور (Prism) :

حيث تعتمد درجة تفريقه أو تشتيته أو مسحه للأطوال الموجية على اختلاف معامل الانكسار فزوايا السقوط على أحدا وجهه تنحرف بزوايا

انكسار (R) مختلفة في اتجاه قاعدة الأفقية وتخرج الأشعة المشتتة (بعد انعكاسها على الوجه الآخر) ذات طول موجي معين ضيق الواحدة تلو الأخرى على الوجهة الخلفي للمنشور فيكون تقدير الامتصاص كدالة للطول الموجي ولهذا أهمية في دراسة كثافة الامتصاص على الأطوال الموجية المختلفة ، شكل رقم (١١-٤) .

في نفس الوقت يعطى استجابة خطية للعلاقة بين الامتصاص ومدى واسع من التركيز ويعبر عن التشتت الزواى للمنشور (Angular dispersion) :

$$dn/d\lambda \cdot dr/dn = dr/d\lambda$$

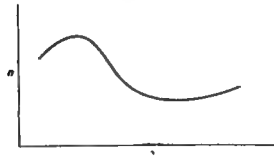
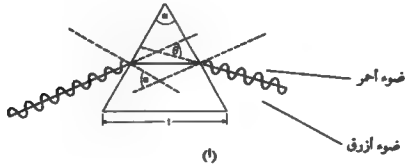
حيث dr/dn : هي التغير في زاوية الانكسار كدالة لمعامل الانكسار لمادة

المنشور ويحددها الشكل الهندسي للمنشور وزاوية السقوط

المفصلة والتي يكون مسارها موازى لقاعدة المنشور للتغلب

على اللابورية (Astigmatism) .

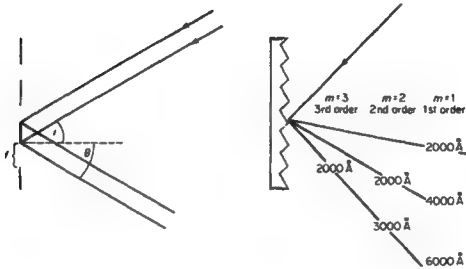
$dn/d\lambda$: فتوقف على قدرة التشتت لمادة المنشور: الكوارتز (Quartz) .



شكل رقم (١١-٤) : مسح الأطوال الموجية بالمنشور

ب - المحزوز (Grating) :

وهو سطح منفذ أو عاكس للإشعاع ويحتوى على عدد كبير من الخطوط المتوازية الدقيقة : التحيز يتراوح عددها بين ٢٥٠٠-٦٠٠٠ حز/ بوصة وكلما زاد عددها كلما زادت قدرته على التفريق .
فعند سقوط الأشعة عليه يحدث لها تشتت خطى على مدى مختلف من الزوايا بدلالة الطول الموجى حيث توجد لكل زاوية عدة قيم من الأطوال الموجية ، شكل رقم (٤-١٢) .



شكل رقم (٤-١١) : آلية عمل المحزوز

٢- وحدة وضع العينة (Sample container : covet)

وهي خلايا مصنوعة من مادة شفافة لا تمتص الأشعة في الطول الموجى المستخدم في القياس وعادة ما تصنع من الكوارتز (Quartz) أو السيليكا المصهورة (Fused silica) حيث تستخدم بأشكال مناسبة (مكعب - متوازي مستطيلات) لتقليل الفقد بالأشعة نتيجة الانعكاس وإعاعى توحيد أبعادها حيث تعتمد الكثافة الضوئية للشعاع الساقط على طول مسار الضوء .
(b) المار فيه الشعاع .

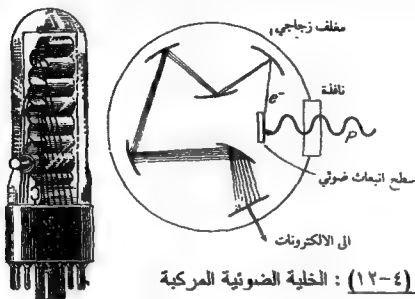
٤- وحدة قياس الأشعة : الكاشف (Detector) :

- وحدات كهر وضوئية (Photoelectric device) تقوم بتحويل طاقة الشعاع الضوئي الساقط عليها إلى إشارات كهربائية (Electric signals) .
- وتستخدم لقياس التغير في كمية الطاقة المعتمدة على :
 - الطول الموجي : طاقة الفوتون (Photon energy : E)
 - كثافة الإشعة الساقطة على وحدة المساحة / ثانية (E / سم² / ث) وكلمة كان التغير على مدى كبير من الأطوال كلما كان أفضل .
 - استجابتها الكهربائية للوحدة = G
 - حساسية الوحدة / وحدة قوى الأشعة (P. (وحدة قوى الأشعة) + K₁ (التيار الناتج عن عدم سقوط أشعة : تيار الإظلام) .
 - استجابتها خطية (Linear response) سريعة وثابتة وتصل لأقصى استجابة لها سريعا والاستجابة تناسقية (Co-ordinate) مع قوة الأشعة الساقطة .
 - منخفض الضوضاء (Low noise) وذلك يخفض تيار الإظلام للفسفر (dark current) لذا تزود بدائرة مكافئة (Compensating circulate) ليتسنى تمييز الإشارات الكهربائية الضعيفة .
 - يمكن تغيير الإشارات الناتجة عنها .

ونظرا لاستخدام وحدات النشتت في فصل الأشعة والتي تكون ذات طاقة منخفضة لاحتوائها على عدد قليل من الأطوال الموجية لذا تستخدم الخلية الضوئية المركبة (Photo multiplier tube) ، فعند سقوط الأشعة على سطح الكاثود المطلي بمواد حساسة للضوء تنطلق منها الإلكترونات للإلكترونات الأولى فتصطدم به فينبعث منه ٢-٥ إلكترون ثانوي تتحرك بدورها للإلكترونات الثانية نتيجة فرق الجهد الإضافي بين الإلكترونات الأولى والثانية وتصطدم بدورها بالإلكترونات الثانية فينبعث منه عدد مضاعف من الإلكترونات الثانية وهكذا ويكون نتيجة ذلك ١٠^{-٦} - ١٠^{-٧} إلكترون تنتج عن كل فوتون تصل كلها في النهاية للأنود.

ويكون الوقت المستغرق من امتصاص الأشعة بسطح الكاثود ووصول الإلكترونات للأنود هي ١٠^{-٩} - ١٠^{-٨} ثانية ، شكل رقم (٤-١٢) .

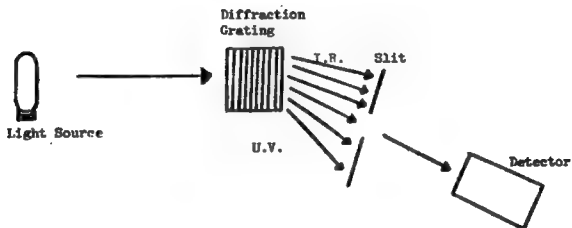
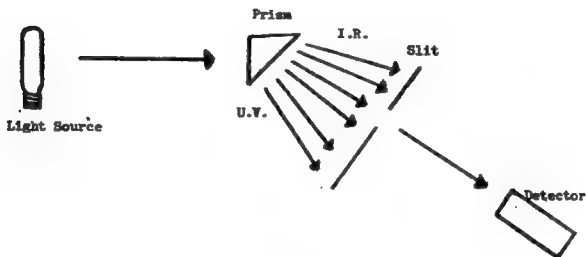
ويتشغيل الخلية يزداد فرق الجهد من إليكترون لأخر ويكون في حدود ٧٥-١٥٠ فولت . ويمكن خفض تيار الإظلام بها بتشغيلها على درجات حرارة منخفضة كما توضع بغلاف محكم يمنع تسرب الضوء أو الإشعاعات الكونية



شكل رقم (٤-١٢) : الخلية الضوئية المركبة

٥- وحدة التسجيل (Recording) :

تقيس كثافة الامتصاص على الأطوال الموجية المختلفة كدالة للطول الموجي حيث تعرض النتائج على رسم بياني لكثافة الامتصاص / الأطوال الموجية وهنا يوجد زمن تخلف (Lag time) بين القراءة والقيمة الحقيقة لذا يجب اختيار سرعة التسجيل المناسبة (Scanning Speed) ومن هنا أتفق على تعريف ثابت الوقت (Time constant) لوحدة الكشف على أنه الوقت اللازم لوحدة القياس للوصول إلى ٦٣ % من القيمة العظمى للتدرج عند استقبالها للإشارات الكهربائية وغالبا ما تكون أربعة أمثال الوقت المطلوب للوصول إلى ٩٧ % استجابة من الإشارة الكلية ويطلق على ذلك وقت الاستجابة (Response time) ويلاحظ أنه عند تكبير الإشارة يزداد الاضطراب الإلكتروني والمتناسب مع الجذر التربيعي للتكبير وهو ما يتطلب وقت استجابة أكبر ليتناسب مع الجذر التربيعي للتكبير وبالتالي تثبيت الضوضاء. ويوضح الشكل رقم (٤-١٣) المكونات الأساسية لأجهزة القياس الإسبكتروفوتومتري ذات الحزمة الواحدة والثنائية .



شكل رقم (١٣-٤): المكونات الأساسية لأجهزة القياس

ويفضل قبل الدخول في التحليل الوصفي والكمي للمركبات العضوية باستخدام الامتصاص في نطاق الأشعة فوق البنفسجية التعرف على بعض التعريفات والتسميات الشائعة في هذه التقنية .

□ **المجاميع الممتصة للأشعة (Chromatophore)**
وهي مجموعة أو رابطة كيميائية تمتص الضوء في منطقة الأشعة فوق البنفسجية ، جدول (٤-٧) .

جدول رقم (٤-٧) : أمثلة منها والطول الموجي للأشعة الممتصة

Class	Transition	$\lambda_{max}(nm)$	log.	Class	Transition	$\lambda_{max}(nm)$	log.
R-OH	$n \rightarrow \sigma^*$	180	2.5	R-NO ₂	$n \rightarrow \pi^*$	271	< 1.0
R-O-R	$n \rightarrow \sigma^*$	180	3.5	R-CHO	$n \rightarrow \pi^*$	190	2.0
R-NH ₂	$n \rightarrow \sigma^*$	190	3.5		$N \rightarrow \pi^*$	290	1.0
R-SH	$n \rightarrow \sigma^*$	210	3.0	R ₂ CO	$n \rightarrow \pi^*$	180	3.0
R ₂ C=CR ₂	$n \rightarrow \pi^*$	175	3.0		$\pi \rightarrow \pi^*$	280	1.5
R-C=C-R	$n \rightarrow \pi^*$	170	3.0	RCOOH	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
R-C=N	$n \rightarrow \pi^*$	160	< 1.0	RCOOR'	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
R-N=N-R	$n \rightarrow \pi^*$	340	< 1.0	RCONTT ₂	$n \rightarrow \pi^*$	210	1.5

٢ (مجموعة (Auxochrome) :

مجموعة كيميائية مشبعة لا تمتص الأشعة فوق البنفسجية بينما ينتج عن وجودها مع مجموعة ملونة (Chromophore) تغيير في طول الموجة الممتصة وفي شدة الامتصاص ومن أمثلتها مجاميع الميثيل والأمين والهيدروكسيل والهالوجينات.

٣ (**الانزياح الأحمر (Bathochromic effect : Red Shift)** :

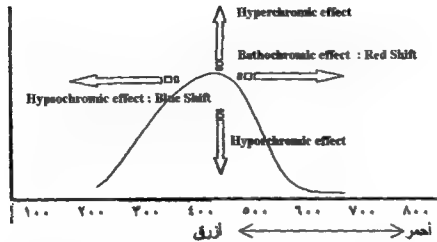
تغير طول الموجة الممتصة إلى طول موجي أطول نتيجة لتأثير المذيبات أو الاستبدال لبعض المجموعات في الجزي .

٤ (الإنتقال الأزرق (Hypsochromic effect : Blue Shift) :
تغير طول الموجة الممتصة إلى طول موجي أقصر نتيجة لتأثير
المذيبات أو الاستبدال .

٥ (Hyperchromic effect :
ويقصد به الزيادة في شدة الامتصاص .

٦ (Hypochromic effect :
ويقصد به نقص شدة الامتصاص .

٧ (Maximum absorption :
الطول الموجي الذي يحدث عنده أقوى امتصاص (λ_{max}) .
وفي الشكل (٤-١٤) توضيح لهذه التعريفات .



شكل رقم (٤-١٤) : تعريفات امتصاص الأشعة فوق البنفسجية

: Qualitative Analysis Of Organic المركبات العضوية التحليل الوصفي

بعد التحليل الطيفي للامتصاص الجزيئي للأطوال الموجية في نطاق الأشعة فوق بنفسجية لتحديد المنطقة التي يحدث الامتصاص وكثافة الامتصاص وسيلة محدودة للتعرف على تركيب الجزيء أو الكشف عن نوع معين من المجموعات أو المركبات من عمدة ، حيث أن الامتصاص في هذه المنطقة ليس خطي بل شريطي (bands) يشمل مستويات طاقة إهتزازية متقاربة عديدة والمتوقعة على نوع الذرات وعددها وطريقة ارتباطها بالجزيء بالإضافة لتأثير المنحني ويرجع ذلك للانتقالات الإلكترونية العديدة والمتقاربة في الطاقة والتي لا يمكن فصلها .

ويتم عرض النتائج في صورة منحنى طيف امتصاص (Absorption Spectra) أو تكيف مع الطول الموجي عند موجة أقصى امتصاص والامتصاص المولي (ϵ) عندها الطول والذي يعبر عن كثافة الامتصاص أي يعبر عن عدد معين عن الجزيئات.

١- الارتباط الكيميائي المتمركز والهيدروكربونات العضوية

: (Localized chemical bonding & Organic hydrocarbons)

١-١-١- الرابطة الاشتراكية المتمركزة : (Localized Covalent bond):

بالمشاركة الإلكترونية (Electron shearing) بين ذرتين فقط لتداخل إحدى مدارات التكافؤ الخارجية والمحتوية على إلكترونين فردي مع مدار ذرة أخرى تحتوي على إلكترونين فردي حركته المغزلية مضادة لحركة الأول فينتكون مدارين جزيئيين جديدين :

١-١-١-١- مدار الرابطة (Bonding orbitals) : ويحتوي على إلكترونين

مشاركين في تكون الرابطة وطاقته منخفضة وتحكم حركة الإلكترونين نواتي الذرتين .

١-١-١-٢- مدار مضاد الرابطة (Anti-bonding orb) : لا يحتوي على إلكترونات

ولكن يمكن وأن تنتقل إليه الإلكترونات في حالة امتصاص طاقته وطاقته مرتفعة. ومدارته الجزيئية هي π و δ .

٢-١- أما الرابطة الفردية فتسمى مداراتها الجزيئية بالمدارات سيجما و
إلكتروناتها بالإلكترونات سيجما δ .

٣-١- أما الرابطة الزوجية فتحتوى على نوعين من المدارات :

١-٣-١ مدار سيجما δ ويحتوى على إلكترونين .

٢-٣-١ مدار π ويطلق على إلكتروناته الإلكترونات باي

وينتج من التداخل الجانبي لمدارى ذرتين من النوع b

وبالإضافة للإلكترونات سيجما و باي فبعض الذرات المرتبطة
بالجزيئي مثل (X , S , N , O) تحتوى على إلكترونات في مدارات تكافؤها
الخارجية لا تدخل في تكوين الروابط : غير مرتبطة (Non bonding Electron : n)
وعليه فالجزيئي العضوي المحتوى على روابط فردية وزوجية وذرات غير
كربونية (X , S , N , O) تحتوى على ثلاثة أنواع من الإلكترونات هي
سيجما و باي و n تنتقل لمدارات طاقتها أعلى بامتصاص الطاقة .

الانتقال ($\delta - \delta^*$) : يحدث بجميع المركبات المحتوية على روابط فردية -
كربون سيجما وطاقته مرتفعة وغالبا ما يقع في
المنطقة المفرغة من الأشعة فوق البنفسجية .

الانتقال ($\pi - \delta^*$) : يحدث بالمركبات المشبعة والمحتوية على ذرات
نيتروجين وأكسجين وهالوجين وكبريت ويحتاج لطاقة
أقل من الانتقال الأول ويحدث في المنطقة ١٢٠-
٢٠٠ نانومتر كالكحولات (تمتص ١٨٥ نانومتر) .

الانتقال ($\pi - \pi^*$) : يحدث في المركبات الغير مشبعة وطاقته مرتفعة
ويحدث في المنطقة ٢٠٠-٧٠٠ نانومتر .

الانتقال ($\pi - \pi^*$) : يحدث بالمركبات الغير مشبعة والمحتوية على ذرات
نيتروجين وأكسجين وهالوجين وكبريت ويحتاج لطاقة
أقل من الأول ويحدث في المنطقة ٢٠٠-٧٠٠ نانومتر

٢- الهيدروكربونات المشبعة :

والمحتوية على روابط فردية (إلكترون سيجما) يكون الامتصاص الوحيد فيها نتيجة الانتقال الإلكتروني ($\delta^* - \delta$) عند طول > 150 نانومتر.

٣- الهيدروكربونات المشبعة والمحتوية على ذرة غير كربونية :

وتمتص نتيجة الانتقال الإلكتروني ($n - \delta^*$) في الذرة غير الكربونية (X, N, S, O) فالكحولات والأثيرات تمتص على طول موجي أقل من 185 نانومتر أما الكبريتيد والدائ كبريتيد والميركابتو والأمينات والهاليدات فتمتص عند طول موجي 200-260 نانومتر ويكون الإمتصاص المولي لها من 1000-3000 ل سم⁻¹ مول⁻¹.

٤- الهيدروكربونات غير المشبعة

□ والمحتوية على روابط زوجية وثلاثية (إلكترونات باي) يحدث انتقال إلكترونية ($\pi - \pi^*$) ويحدث الامتصاص فيها على طول موجي أقل من 200 نانومتر وتكون شدة الامتصاص المولي أكثر من 10000.

□ أما إذا احتوت على أكثر من رابطة زوجية تتفصل برابطة فردية أي نظام غير مرتبط فيحدث الامتصاص المولي عند 10000-20000 نانومتر.

□ أما إذا احتوى على رابطة زوجية يلها رابطة فردية أي نظام مرتبط فيحدث الامتصاص لها عند طول موجي كبير (طاقة أقل) وترتفع قيمة الإمتصاص المولي كثيرا.

٥- مركبات غير مشبعة تحتوي على رابطة زوجية بين الكربون وذرة غير كربونية :

كالكربونيل والكاربوكسيل و الإستر و الأرو ميثيلين ($C = N$) والمحتوية على إلكترونات باي وسيجما ، n يظهر فيها ثلاث امتصاصات نتيجة ثلاث انتقالات :

($\pi - \pi^*$) ويحدث فيه امتصاص ذو كثافة مرتفعة عند 150 نانومتر.

($\pi^* - \pi$) ويحدث فيه امتصاص ذو كثافة متوسطة ١٣٠ نانوميتر .

($\pi^* - \pi$) ويحدث فيه امتصاص ذو كثافة منخفضة ٢٧٠-٣٠٠

نانوميتر حيث الامتصاص المولي أقل من ٣٠ .

٦- المركبات العطرية

يحتوي البنزين على ثلاث مدارات باي بكل منها إلكترونيين باي وتحتوي على ثلاث مدارات π^* غير مشغولة بالإلكترونات لذا تحدث ثلاث امتصاصات بالحلقة نتيجة ثلاث انتقالات وهي :

($\pi_3 - \pi_6^*$) : فيحدث فيها امتصاص عند ١٨٤ نانوميتر وكثافة ٦٠٠٠

($\pi_3 - \pi_5^*$) : فيحدث فيها امتصاص عند ٢٠٤ نانوميتر وكثافة ٧٩٠٠

($\pi_3 - \pi_4^*$) : فيحدث فيها امتصاص عند ٢٦٥ نانوميتر وكثافة ٢٠٠

ويتغير موضع هذه الامتصاصات عند دخول مجاميع استبدالية بالحلقة وفي المركبات العطرية المحتوية على أكثر من حلقة تنتقل الأطوال الموجية لهذه الامتصاصات لأطوال موجية أكبر مع زيادة بكثافة الامتصاص ، شكل رقم (٤-١٥)

٧- الامتصاص بالمواد الغير عضوية :

يتكون الامتصاص في الحالة الغازية من عدد محدود من خطوط الطيف والتي تمثل انتقالات إلكترونية وإلكترونيات التكافؤ ففي المحاليل الغير عضوية والذي غالبا ما يشابه المركبات العضوية (طيف شريطي لا يظهر فيه التركيب الدقيق) .

٨ - الامتصاص الناتج عن انتقال الشحنة :

وترجع أهميته لارتفاع كثافة الامتصاص (> ١٠٠٠٠) وبذلك يمكن الكشف عنها بتركيزات منخفضة جدا وكثير من المركبات المعقدة تظهر هذا الامتصاص ولذلك تسمى معقدات انتقال الشحنة مثل ثيوسيانات الحديد أو الفينولات مع الحديد ولكي تظهر طيف انتقال لابد أن تكون أحد عناصر المعقد لها القدرة على إعطاء إلكترون والجزء الآخر له القدرة على اكتساب الإلكترون (أستقبالة) أي أكسدة وأختزال .



256
204
184



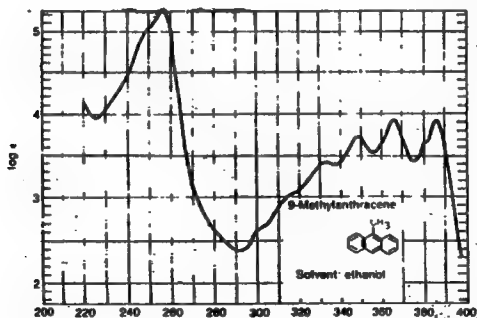
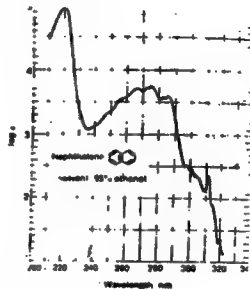
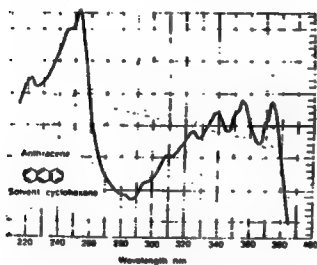
312
286
221



375
256



490



شكل رقم (٤-١٥) : طيف امتصاص لمركبات عطرية في منطقة الأشعة فوق بنفسجية

٢- الارتباط الكيميائي الغير متمركز (De localized Chemical bonding)

ويتكون بالمشاركة الإلكترونية بين أكثر من ذرتين فتحدث عملية التداخل للمدارات في ثلاث ذرات أو أكثر ويظهر هذا النوع بثلاث أنواع رئيسية :

٢-١- المركبات الهيدروكربونية العضوية غير المشبعة المحتوية على رابطة زوجية (أو ثلاثية) متبادلة :

كجزيئي البيوتادين فتهجينه من النوع sp^2 فكل ذرة $CH_2-CH=CH-CH_2$ كربون تكون ثلاث روابط فردية من النوع سيجما $CH_2-CH=CH-CH_2$ باستخدام المدارات وتتضمن على كل ذرة مدار sp^2 $CH_2=CH-CH=CH_2$ P يحدث تتداخل لهذه المدارات الأربعة فتتكون مدارات جزئية اثنان منها ذات طاقة منخفضة ولكل منها إلكترونين لذا يمثلان مدارات الرابطة من النوع π^* أما المداران الأخران فطاقتهما مرتفعة ولا يشغلا بالإلكترونات ويمثلا أن المدارين π^* ويؤكد ذلك وجود خصائص الرابطة الزوجية في الرابطة الوسيطة الفردية كما أن الرابطين الطرفين ليستا كاملا الزوجية ولهذا ينظر للمركب على أنه خليط من صور تركيبة : رنين Resonance . ويحدث الامتصاص عند الطول الموجي ٢١٧ ويكون الامتصاص المولي كبير جدا ٢١٠٠٠ .

• أما إذا احتوى المركب على أكثر من رابطة زوجية تتفصل برابطة فردية وبنظام غير متبادل فيحدث الامتصاص عند الطول الموجي الخاص بالرابطة الزوجية ويكون الامتصاص المولي ١٠٠٠٠-٢٠٠٠٠ .

٢-٢ - المركبات الهيدروكربونية العضوية غير المشبعة المحتوية على رابطة زوجية أو (ثلاثية) مع مدار p على ذرة مجاورة :

عند وجود المدار p على ذرة مجاورة لرابطة زوجية فانه يوجد ثلاث مدارات متوازية تتداخل مع بعضها فتعطي ثلاث مدارات جزئية يطلق عليها مدار الرابطة ومدار غير مكون للرابطة ومدار مضاد للرابطة $CH_2=CH-\phi$

قد يحتوى أو لا يحتوى المدار p المجاور للرابطة على إلكترونات وطالما أن الرابطة الزوجية تحتوى على الكترونين فإن عدد الإلكترونات التي تشغل المدارات الجزيئية هي بالترتيب ١ و ٤ وبالرغم من أن المدار p على ذرة الكلور يحتوى على إلكترونين فما زال له القدرة على التداخل مع مدارات الرابطة الزوجية وتشغل الأليكترونات الأربعة المدارات الجزيئية ذات الطاقة المنخفضة (المدارات المكونة للرابطة والغير مكونة للرابطة) . أما إذا كان عدد الإلكترونات ٣ و ٢ فيكون فيها المدار p يحتوى على إلكترون واحد أو لا يحتوى على إلكترون فتوجد عادة في الشقوق الحرة والكاتيونات على الترتيب .

٢-٣- المركبات العطرية (Aromatic compounds) :

كالبنزين وسبق شرحها والجدول التالي رقم (٤-٣) يوضح الامتصاصات الرئيسية للبنزين ومشتقاته :
 جدول (٤-٣) : الامتصاصات الرئيسية للبنزين ومشتقاته

المركب	E_2 - band		B. band		المنيب
	قصي طول موجي	قصي يتصلص مولي	قصي طول موجي	قصي يتصلص مولي	
Benzene	204	7,900	256	200	Hexane
Chlorobenzene	210	7,600	265	240	Ethanol
Thiophenol	236	10,000	269	700	Hexane
Anisole	217	6,400	269	1,480	2% Methane
Phenol	210,5	6,200	270	1,450	Water
Phenolate anion	235	9,400	287	2,600	Aq. alkali
O. Catechol	214	6,300	276	2,300	Water (ph3)
O. Catecholate anion	236.5	6,800	292	3,500	Water (ph11)
Aniline	230	8,600	280	1,430	Water
Anilinium cation	203	7,500	254	160	Water
Diphenyl ether	255	11,000	272	2,000	Cyclo hexane

جدول رقم (٤-٤) : صفات الإمتصاص لإستبدالات ملونة علي البنزين

المركب	$\pi - \pi$ Transition (K-band)		B-band		$n \rightarrow \pi^*$ Transition (R-band)		المنيب
	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}	
Benzene	-	-	255	215	-	-	Alcohol
Styrene	244	12,000	282	450	-	-	Alcohol
Ph.acetylen	236	12,500	278	650	-	-	Hexane
Benzaldehyde	244	15,000	280	1,500	328	20	Alcohol
Acetophenone	240	13,000	278	1,100	319	50	Alcohol
Nitrobenzene	252	10,000	280	1,000	330	125	Hexane
Benzoic acid	230	10,000	270	800	-	-	Water
Phenyl cyanide	224	13,000	271	1,000	-	-	Water
Diphenyl sulfoxide	232	14,000	262	2,400	-	-	Alcohol
Ph.m.sulfone	217	6,700	264	977	-	-	-
Benzo phenone	252	20,000	-	-	325	180	Alcohol
Biphenyl.	246	20,000	s.mer	-	-	-	Alcohol
Stilbene (cis)	283	12,000	s.mer	-	-	-	Alcohol
Stilbene (trans)	295	25,000	s.mer	-	-	-	Alcohol
1 - Pheny 1-1,3-							
butadiene cis	268	18,500	-	-	-	-	Isocotane
trans.	280	27,000	-	-	-	-	Isocotane
1,3- pentadiene							
cis	223	22,600	-	-	-	-	Alcohol
trans	223.5	23,000	-	-	-	-	Alcohol

٢-٤- الامتصاص بمواد غير عضوية (Absorption by Inorganic) :

وهنا يكون الامتصاص في الحالة الغازية ويتكون من عدد محدود من خطوط الطيف والممتلة لانتقالات إلكترونية إليكترونات التكافؤ بحاليل غير عضوية والتي غالبا ما تشابه المركبات العضوية (طيف شريطي لا يظهر التركيب الدقيق) .

٢-٥- الامتصاص الناتج عن انتقال الشحنة (Absorption by charge transfer)

وترجع أهمية هذا النوع من الامتصاص إلى ارتفاع كثافة الامتصاص (١٠٠٠٠) ويمكن الكشف عن هذه المواد بتركيزات منخفضة جدا .

ويظهر هذا الامتصاص كثير من المركبات المعقدة مثل معقدات انتقال الشحنة كثيوسيانات الحديد و فينولات الحديد.

ولكي يظهر امتصاص (انتقال) لابد وأن يكون أحد عناصر المعقد له القدرة على إعطاء إلكترون والأخر يكسب هذا الإلكترون :أكسدة و اختزال و من أمثلة انتقال الشحنة ما يلي :

□ اللون الأحمر لمعقد الكلورانييل الأصفر وسادس ميثيل البنزين عديم اللون .

□ اللون البني لمعقد اليود مع الهيدروكربون الأروماتي



العوامل المؤثرة على الامتصاص :

ينتج الامتصاص عن الانتقالات الإلكترونية بمجموعة كيميائية خاصة بالجزئي كـ الروابط : $(\pi-\pi^*)$ و $(n-\delta)$ و $(\delta-\delta^*)$ و X, S, N, O والعوامل المؤثرة على الامتصاص مثل التأثير المتبادل بين المجموعات ودرجة قربها من بعضها كتأثير الروابط الزوجية المتأينة والسحب الإلكتروني والعوامل المحيطة كالحموضة و قطبية الجزيئ والمذيب .

١-تأثير تبادل الروابط الزوجية :

فيحدث الامتصاص للإثيلين (للانتقال : $(\pi-\pi^*)$: Sp^2-Sp^2) عند طول موجي ١٦٥ نانوميتر ويحدث الامتصاص للمركب ٣و١ بيوتادائين (للانتقال : $(\pi-\pi^*)$: عند طول موجي ٢١٧ نانوميتر .

ويرجع الاختلاف بطاقة الإنتقال لحدوث تداخل بين المدارات p الأربعة على ذرات الكربون المتجاورة بالبيوتاديين فتنتج مستويات طاقة تختلف عما بالإثيلين . أي أن طاقة المدارات باي بالرابطة غير المتمركزة بالبيوتاديين تختلف عن مثيلتها باي بالرابطة باي المتمركزة بالإثيلين ويحدث انتقال آخر في البيوتاديين نتيجة الانتقال : $(\pi_1 - \pi_4^*)$ وطاقته كبيرة ويقع في المنطقة المفرغة.

أي أن زيادة عدد الروابط الزوجية المتبادلة تؤدي لحدوث تغير في الطول الموجي للامتصاص لطول موجي أكبر مع زيادة كثافة الامتصاص .

٢- تأثير توجيه المجموعة الممتصة:

للوضع الفراغي للمجموعة الممتصة تأثير على الطول الموجي وكثافة الامتصاص كما بالأحماض النووية فتزداد كثافة امتصاصية عند تحول النموذج الحلزوني المزدوج (Double helix) للصورة وحيدة السلسلة (Single strand) وتزداد كذلك بتحول الأخيرة لنيوكليوتيدات حرة و هذا يمكن استخدام طيف الامتصاص في دراسة التحولات الكيميائية والطبيعة للأحماض النووية.

٣- تأثير درجة الحموضة : أس أيون تركيز الهيدروجين (pH) :

تؤثر درجة الحموضة على درجة تأين المجموعة الممتصة أو المجاورة لها فيتغير الطول الموجي وكثافة الامتصاص نتيجة أن الشحنات الكهربائية بالمجاميع المتأينة تؤثر على مستويات الطاقة والتوزيع الإلكتروني بالمجموعة الممتصة وبالتالي على الطول الموجي ومعامل الإمتصاص المولي الخاص بها خاصة مع الأحماض الأمينية ومن هنا يمكن استخدام طيف الامتصاص في دراسة تتبع التحولات الطبيعية والكيميائية بالأحماض الأمينية .

٤- تأثير قطبية المذيب :

تتأثر المجموعات القطبية الممتصة (Polar chromophor) خاصة المحتوية على أكسجين أو نيتروجين أو كبريت بقطبية المذيب فتحدث امتصاص على طول موجي أقل عنه في حالة المذيبات الغير قطبية ومنها أيضا يمكن

استخدام طيف الامتصاص في دراسة تتبع التحولات الطبيعية من وسط قطبي
لآخر غير قطبي.

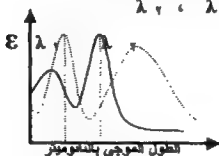
التحليل الكمي (Quantitative Analysis) :

يمكن استخدام الامتصاص في منطقة الأشعة فوق البنفسجية للتقدير الكمي لمركب أو أيون يمتص الأشعة الكهرومغناطيسية في نطاق الأطوال الموجية لهذه المنطقة بفرض عدم حدوث تداخل مع مركبات أخرى في هذا المدى . كما يمكن إجراء التحليل الكمي لمركب أو أيون لا يمتص الأشعة الضوئية عند هذا المدى بتحويلها لمشتقات تمتص الأشعة عند هذا المدى ويمكن تقدير المركبات حتى تركيز يصل إلى 10^{-4} - 10^{-5} مولر .

ويتم التقدير الكمي من منحى الامتصاص مباشرة أو من معامل الامتصاص المولي (ϵ) إذا كان معروف عند الطول الموجي المستخدم : $C = A/\epsilon L$

كذلك يمكن تقدير مركب في مخلوط بافتراض عدم وجود تداخل بينة وبين المركبات الأخرى بالمخلوط على الطول الموجي الخاص بالمركب أما إذا وجد تداخل بين امتصاص المركب وامتصاص مركبات أخرى بالمخلوط عند الطول الموجي الخاص بالمادة فيمكن إجراء تصحيح بأجراء القياس على طول موجي آخر بجانب القياس على الطول الموجي الأول أي أنه يعتمد على اختلاف المادة والمركبات (المخلوط معها في المخلوط) في مقدرة امتصاصها للضوء عند أطوال موجية في طيف الأشعة المقتر عليها:

فإذا احتوى المخلوط على مركبين ١ و ٢ لهما طيف امتصاص كما بالمنحنى التالي فأنه يمكن تقدير تركيز كل مركب بالمخلوط وذلك بتقدير الامتصاص للمخلوط على طولين موجيين λ_1 ، λ_2



$$\lambda_1 \quad \epsilon_2 C_2 + \lambda_1 \quad \epsilon_1 C_1 = A_1$$

$$\lambda_2 \quad \epsilon_1 C_1 + \lambda_2 \quad \epsilon_2 C_2 = A_2$$

حيث الإمتصاص المولي :

$$\lambda_1 \quad \epsilon_1 \quad \text{و} \quad \lambda_2 \quad \epsilon_2 \quad \text{و} \quad \lambda_1 \quad \epsilon_2 \quad \text{و} \quad \lambda_2 \quad \epsilon_1 \quad \text{تكرر لمطول كل مادة على حدة}$$

وبحل المعادلتين يمكن إيجاد قيمة C_1 ، C_2 ويلاحظ أن هذا ما يحدث عند تقدير مركب النيكوتين (Nicotine) السم مع مركب الدنت (DDT) السم .
ويلاحظ :

١ - أن تكون العينة المقاسة مذابة في مذيب عالي النقاوة خالي من الشوائب التي تمتص الأشعة عند الطول الموجي الممتص عليه مادة العينة وأنسب المذيبات هي الأسيتونتريل ، والبيوتانول ، الهكسان الحلقي والميثانول والاثير البترولي والجنول التالي (٤-٥) يوضح ملائمة الأطوال الموجية لبعض المذيبات المستخدمة في نطاق الأشعة فوق البنفسجية .

٢- يلزم تنقية المركب المقاس جيدا (Vigorous clean up) .

٣- لا تحتوي العينة المقاسة على مواد تتفاعل مع الجوهر الكشف المعطى للون أو الدليل فينتج لون يمتص عند نفس الطول الموجي الممتص عليه المركب .

٤- اختيار مدى الطول الموجي المناسب للقياس فلا تحدث نقط انقلاب (Cut off points) لا يحدث عندها امتصاص كامل .

٥- كلما كان الامتصاص الأكبر (Amax) للأشعة الضوئية يحدث بعيدا عن منطقة الضوء المرئي (Visible light) كلما كانت النتائج أكثر دقة وحساسية فهي تعتمد أساسا على الاستقادة من الامتصاص النوعي .

٦- يمكن زيادة دقة الحاسبة بزيادة سمك الممر الضوئي للشفاع من خلال خلايا ذات ممر ضوئي طويل أو استخدام عينة حجمها منخفض نسبيا مع ممر ضوئي قصيرا (١ سم) .

وخلاصة القول نحد أن القياس بالأشعة فوق البنفسجية يمكن من خلاله إجراء القياس النوعي حيث يعرف المركب بناءا على الطول الموجي الذي يعطى أعلى امتصاص وذلك من خلال رسم منحنى الامتصاص كما سبق الإشارة إليه كما وأن بعض الأجهزة تكون مزودة بنظام فحص أو مسح أتماتيكي (Scanning) والذي من خلاله يمكن معرفة طول الموجة الذي يعطى أعلى امتصاص للعينة مجال التعريف كما يمكن إجراء القياس الكمي وذلك من خلال عمل المنحنى القياسي لمادة التقدير وإيجاد قيمة الثابت (K) ومن خلالها يمكن معرفة تركيز العينة المجهولة والتي تساوى قيمة الكثافة

الضوئية (O.D) مقسوم على ثابت (K) وما هو جديد بالذكر عدم الخلط بين قيمتي absorption ، absorbance حيث :

جدول (٤-٤) : الأطوال الموجية لبعض المذيبات في نطاق الأشعة فوق البنفسجية .

المذيب	الطول الموجي	المذيب	الطول الموجي
أستيون	٢٣٠	٢,١ - داي كلوروايثان	٢٣٥
أستونتريل	٢١٠	داي كلورميثان	٢٣٥
بنزين	٢٨٠	ن-ن- داي ميثيل فورماميد	٢٧٥
٢,٢٤ - ثراي ميثيل بنتان	٢١٠	ميثيل سيكلوهكسان	٢١٠
ميثانول	٢١٠	رابع كلوريد الكربون	٢٦٥
بروموفورم	٣٦٠	ميثيل فورمات	٢٦٠
كحول بيوتانيل	٢١٠	كلوروفورم (مثبت بالكحول)	٢٤٥
بيريدين	٣٠٥	ايثيل ايثر	٢١٠
نتراكلوروايثيلين	٢٩٠	ميثانول	٢١٠
نيتروميثان	٣٨٠	كحول ايزوبروبيل	٢١٠

حيث أن absorption = الضوء النافذ I - (الضوء النافذ I / الضوء الساقط I_o) وبالضرب × ١٠٠ نحصل على % لامتصاص absorption وفي حالة قراءة الجهاز كنسبة مئوية لامتصاص فانه يجب وأن تحول إلى قيم absorbances (امتصاص) عند طرحه قيمة امتصاص العينة Blank من امتصاص العينة مجال التقدير وكذا عند طرحه امتصاص عينة Blank للمركب القياس من امتصاص عينة المركب القياس نفسه لتلافي خطأ لتقدير . كما ويمكن حساب تركيز العينة المجهولة من خلال نقطة واحدة للمركب القياس من المعادلة التالية :

تركيز العينة المجهولة = امتصاص العينة / امتصاص القياس × تركيز المركب القياس

٣- طيف الامتصاص بمنطقة الأشعة تحت الحمراء (Infra Red Absorption Spectroscopy)

تقع الأشعة تحت حمراء بين الأشعة المرئية (٧٠٠ نانوميتر)
والموجات القصيرة (٠,١ سم) ويقسم مداها إلى :

١-منطقة الأشعة تحت حمراء القريبة (Near Infra Red) :
وتقع بين المدى ٠,٧٥-٢,٥ ميكرو متر وتؤدي لحركات اهتزازية
بالجزئ وتستخدم لها لمبة تتجستن كمصدر للأشعة ومنشورين أو محزوز
ومنشور كنظام ضوئي وكاشف كبريتيد الرصاص .

٢-منطقة الأشعة تحت حمراء المتوسطة (Mid Infra Red) :
وتقع بين المدى ٢,٥-٥٠ ميكرومتر وتؤدي لحركات اهتزازية بالجزئي
وهي أكثر المناطق استخداما ويستخدم لها لمبة ترنست أو القصب المتوهج
كمصدر للأشعة ومنشورا أو محزوز ومرشح كنظام ضوئي وإحدى
الكاشفات التالية : (Thermopile , Thermister & Pyroelectric)

٣-منطقة الأشعة تحت حمراء البعيدة (Far Infra Red) :
وتقع بين المدى ٥٠-١٠٠ ميكرومتر وتؤدي لحركات دورانية بالجزئي
ببعض الأجهزة الحديثة وتستخدم لها قوس الزئبق تحت تفرغ كمصدر
للأشعة ومحزوز ٧٠٠-١٠٠٠ ميكرومتر كنظام ضوئي وإحدى الكاشفين :
المزدوجة الحرارية أو Pyroelectric .

ويؤدي امتصاص الجزيئات للأشعة الكهرومغناطيسية بنطاق الأشعة
التحت حمراء إلى :

- لتغير قيمتي طول الرابطة والزوية بينهما .
- الانتقال الجزيئي من مستوى طاقة اهتزازي لأخر أعلى منة فينتج
طيف الأشعة تحت حمراء .

وبتحليل طيف الإمتصاص بمنطقة الأشعة تحت حمراء يمكن :
 □ تقدير طاقة الإمتصاص (الاهتزازات) لمعرفة نوع الذرات والروابط
 فتردد صعوبة التحليل بزيادة عدد الذرات أو المجموعات لزيادة وتتداخل
 عدد الأمتصاصات.

- وتتوقف عدد الحركات الاهتزازية بالجزئى على نوع وعدد الذرات:
- فعددها بالجزئيات الخطية يساوي $3n - 5$
- وعددها بالجزئيات الغير خطية $3n - 6$
- وتمثل كل حركة اهتزازية مستوى طاقة اهتزازي ينتقل له الجزئي
 ويطلق عليها الأمتصاصات الجزيئية

ويلزم لوصف موضع ذرة بالفراغ (نظرية امتصاص الأشعة تحت
 الحمراء) ثلاث أحداثيات (X, Y, Z) : وكل أحداثي يعبر عن درجة
 حرية تعبر عن حركته المحتملة بالفراغ وهي :

- ١ - الحركات الانتقالية (Transitional motion) :
 تعبر عن حركة الجزئي الانتقالية كوحدة بالوسط الموجود فيه إلي
 مستوى طاقة مستمر فتحدد موضعه الجديد بالنسبة لمركز كتلة بثلاث
 أحداثيات بالفراغ (ثلاث درجات حرية للجزئيات الخطية والغير خطية) .

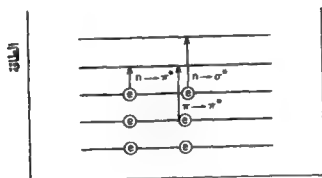
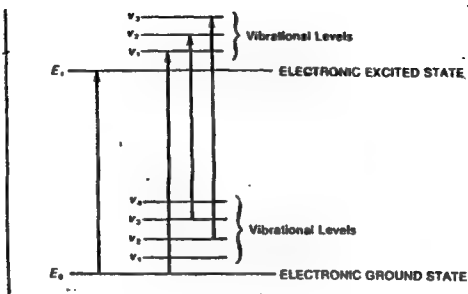
- ٢ - الحركات الدورانية (Rotational motion) :
 تعبر عن حركة الجزئي الدورانية حول أحد الأحداثيات المارة بمركز
 كتلة ، حيث يمثل :

- * اتجاه الدوران بمستوى طاقة
- * ومعدل الدوران بمستوى طاقة
- ويوجد للجزئيات :
- الخطية درجتان حرية للحركات الدورانية لحدوثها في أحداثين .
- الغير خطية ثلاث درجات حرية لحدوثها في ثلاث أحداثيات .

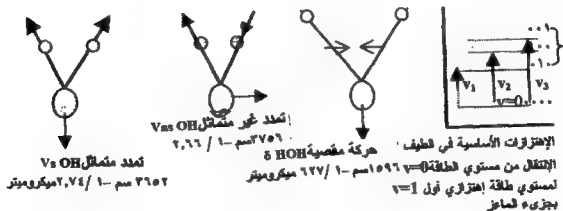
- ٣ - الحركات الاهتزازية (Vibrational motion) :
وتعبر عن حركة الجزيء الاهتزازية وهى أما :
١-٣-1 حركات اهتزازية تمديدية (Stretching V.m) :
وهو التمدد الدورى فى المسافة المحورية للرابطة وهو أما :
١-٣-1-1-1 تممد بسيط (Simple Stretching V.m) : التمدد الدورى للمسافة المحورية لرابطة بين ذرتين.
١-٣-1-2-1 تممد مركب (Complex Stretching V.m) : التمدد الدورى للمسافة المحورية لرابطين بين أكثر من ذرتين وهو أما :
١-٣-1-2-1-1 تممد مركب متماثل (VS) : تتمدد الرابطين معا بنفس الوقت.
١-٣-1-2-1-2 تممد مركب غير متماثل (Vas) : تتمدد إحدى الرابطين وتتكمش الأخرى .

٣-٢- حركات اهتزازية انحنائية : (Bending vibrational motion) :
وهو التمدد الدورى فى الزوايا بين الرابطين فتتحرك الذرات فى اتجاه أو غير اتجاه محور الرابطة أو مستوى غير مستوى الرابطين ، شكل رقم (١٦-٤) .

- ويعد طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء بصفة مميزة لتركيب الجزيئ أى للتعرف على الجزيئات حيث يحدد :
١- نوع التماثل بالجزيئات المعدنية
٢- التوجيه الفراغى للمجموعات الكيميائية لبعض الجزيئات البلورية
٣- الكشف عن التغيرات الحادثة بالجزيئ نتيجة تفاعلها وتكون جزيئات جديدة
٤- الكشف عن التأثير المتبادل بها دون حدوث تفاعل (روابط الهيدروجين وقوتها)
٥- الكشف عن التأثير المتبادل بين الجزيئات.



الفلك اللاترابطي σ^*
 الفلك اللاترابطي π^*
 الفلك غير الترابطي n
 الفلك الترابطي π
 الفلك الترابطي σ



شكل رقم (٤-١٦): الحركات الإنتقالية والدورانية والاهتزازية بالجزيء

فموضع الأمتصاصات بالطيف يشير لنوع الرابطة والذرات المكونة لها :

- فيتغير موضع امتصاص الحركات الاهتزازية :
- الغير متمركزة : التي يحدث بها تأثير متبادل لذا فقائنتها عالية للتعرف على المجموعات الدالة بالجزئي
- المتمركزة : التي لا يحدث بها تأثير متبادل لذا فقائد لها عالية للتعرف على المجموعات الدالة بالجزئي ($NH,SH,OH,CO,CH_3, CH_2, CH$)

- أما عدد الأمتصاصات بالطيف فتشير لعدد الذرات بالجزئي والذي قد لا يتطابق مع العدد المسحوب ويرجع إلى:
- خروج تردد أشعة امتصاص إحدى الحركات عن نطاق تردد الجهاز.
- قرب الامتصاصات من بعضها فتظهر وكأنها امتصاص واحد.
- حدوث بعض امتصاصات الحركات في الاهتزازية العالية على نفس تردد الأشعة فيتطابقا وكأنهما امتصاص واحد .
- غياب امتصاص بعض الحركات الاهتزازية لعدم حدوث تغير بقطبية الجزيئ لحركته أو تغير ضئيل يصعب تميزه .

□ أما كثافة الامتصاصات بالطيف فتشير لنوعية الروابط وبالتالي درجة قطبية الجزيئي والمتوقعة على :

- حجم التغير الدورى في القطبي للمجموعة المتحركة بالجزئي مثل CO القطبي الغير متماثل فتغير طول الرابطة بين O و C الكثافة الإليكترونية العالية الأكبر من الكربون فينشأ مجال كهربى متذبذب يتفاعل مع المجال الكهربى للأشعة فإذا توافق ترددهما تتغير السعة الاهتزازية للجزيئ لامتصاص الطاقة فيحدث انتقال اهتزازي (فى حين جزيئى الهيدروجين الغير قطبي لا يحدث له امتصاص).

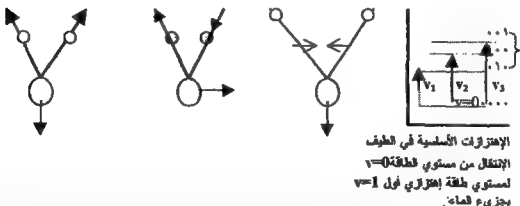
الانتقال الاهتزازي (V. transition) :

توجد الجزيئات على درجة حرارة الغرفة في مستوى الطاقة الاهتزازي الفردي صفر ($v=0$) أما مستويات الطاقة الأخرى فكل منها

مستوى طاقة إهتزازي يعبر كل منها عن طاقة حركة إهتزازية في رابطة أو مجموعة كيميائية بالجزيء . فالجزيء غير الخطي ثلاثي الذرة (Tri atomic) يحتوى على ثلاث مستويات $v = 1$ ، $v = 2$ ، ...

ويتم الانتقال الاهتزازي تبعا لقاعدة الاختيار بالميكانيكا الموجية بحيث يكون التغير في رقم الكوانتم الاهتزازي = الوحدة ($\Delta v = 1$) أي يتم الانتقال من $v = 0$ ، $v = 1$. ونظرا لأن الجزيئات على درجة حرارة الغرفة تكون في مستوى الطاقة الاهتزازي الأصغر فإن الانتقال يكون من $v = 0$ ، $v = 1$ وهو ما يسمى بالانتقال الاهتزازي الأساسي (Fundamental v) وهو المشاهد في طيف الأشعة تحت حمراء عادة ، ولو أنه ببعض الأحيان يشاهد انتقال اهتزازي يكون التغير في رقم الكوانتم الاهتزازي له تساوى 2 ($v = 2$) (Overton) .

فجزي الماء غير خطي يحتوى على ثلاث ذرات وإذا احتوى مستوى الطاقة الاهتزازي الأول $v = 1$ على ثلاث مستويات ($3 = 6 - 3 \times 3 = 6 - 3N$) وهو التمدد المتماثل (v_s, OH) والغير متماثل (v_{as}, OH) والتغير في زوايا الروابط حركة مقصية (δ, HOH) وعلية فجزي الماء يكون الانتقال من $v = 1$ لأحد المستويات الثلاثة الموجودة في المستوى $v = 1$ بامتصاص الأشعة تحت حمراء كما بالشكل التالي (٤-١٧) :



حركة مقصية δ, HOH تمتد غير متماثل V_{as}, OH تمتد متماثل V_s, OH
 ١٠٩٦ سم / ١ - ميكرومتر ٢٧٥٦ سم / ١ - ٢,٦٦ ميكرومتر ٢٦٥٢ سم / ١ - ٣,٧٤ ميكرومتر

شكل رقم (٤-١٧): التمدد المتماثل والغير متماثل والحركة المقصية للماء

التغير في العزم القطبي : Dipole moment :

لكي يحدث امتصاص للأشعة بأي حركة اهتزازية يحدث تغير في العزم القطبي للجزئي نتيجة الحركة وهنا يتفاعل المجال الكهربائي المتناوب للأشعة مع الجزئي ويحدث تغير في حركة الذرات بالجزئي .
فعلى المثال توزيع الشحنات بجزئي (CO) غير متماثل حيث تحتوى إحدى ذرات الأكسجين على كثافة إلكترونية أكثر من ذرة الكربون فعند تغير المسافة بين الذرتين بالحركة الاهتزازية ينشأ مجال كهربائي متذبذب بالجزئي ويتفاعل مع المجال الكهربائي بالأشعة فإذا كانا ترددهما متوافقا فيحدث انتقال لطاقة الأشعة فتتغير بذلك السعة الاهتزازية للجزئي (يحدث انتقال اهتزازي) وعلى بحسب العزم القطبي (μ) :

العزم القطبي (μ) = $q \cdot r$ (الشحنة على الذرة المكونة للرابطة) . (l) (طول الرابطة)

- أي أن التغير الدورى (الاهتزاز) بطول الرابطة (L) يؤدي لتغير بالعزم القطبي بصورة دورية فينشأ تيار كهربائي متذبذب نتيجة تغير بالعزم .
- أما بالجزئي الغير قطبي (H_2) فلا يحتوى على عزم قطبي فلا ينشأ مجال كهربائي نتيجة لتمدد الرابطة ولا يحدث امتصاص .

كثافة الامتصاص Absorption Inten-sity :

تتوقف كثافة الامتصاص لحركة اهتزازية بالجزئي على حجم التغير بالعزم القطبي المرتبط بهذه الحركة والذي يتوقف على قيمة العزم القطبي للمجموعة المشتملة في الحركة الاهتزازية لذا فالامتصاص كبير في حالة المجاميع القطبية والعكس وعموما كثافة الامتصاص لحركة اهتزازية تتناسب طردي مع التغير في قطبية الجزئي .

طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء :

يلاحظ أن عدد الامتصاصات المشاهدة عمليا والخاصة بالحركات الاهتزازية لانتقال الجزيئات من مستوى الطاقة الاهتزازي الأصغر لأول غير مساوي للرقم المحسوب نظريا ($3N - 5$ & $3N - 6$) ويرجع انخفاض عدد الامتصاص لبعض العوامل السابق الإشارة إليها .

وحدات الجهاز (Instrumental Components) :

١- مصدر الأشعة: Radiation Source :

يؤدي تسخين بعض المواد الصلبة لدرجة ١٥٠٠-٢٠٠ م إنتاج الأشعة تحت حمراء بصورة مستمرة وثابتة :

١-١- لمبة ترنست المتوهجة (Nernst glower lamp) :

وتتكون من أكاسيد بعض العناصر الأرضية النادرة في صورة أسطوانة قطرها ٢-١ ملم وطولها ٢٠ ملم تتصل أحد أطرافها ببلاتينات الرصاص لتسمح بمرور التيار الكهربائي ونظرا لصغر مرور التيار على درجة حرارة الغرفة فإنه يتم تسخينها تدريجيا بمصدر حراري خارجي لدرجة مناسبة تسمح بمرور التيار . وتعطي أشعة تحت حمراء مستمرة وثابتة في منطقة الأشعة تحت حمراء الوسطية (٤٠٠٠ : سم - ١ - ٢٠٠ سم - ١)

٢-١- القصب المتوهج (Globar) :

قصب من كاربيد السيليكون (Silicon Carbide) طول ٥٠ ملم وقطر ٠,٤ ملم ويسخن لدرجة ٣٠٠ م . وتعطي أشعة تحت حمراء مستمرة وثابتة بمنطقة الأشعة تحت حمراء الوسطية (٤٠٠٠ : سم - ١ - ٢٠٠ سم - ١) .

٣-١- لمبة الزئبق القوسية :

ذات الضغط العالي فتج أشعة تحت حمراء بعيدة أقل من ٢٠٠ سم - ١ نتيجة لتكون بخار الزئبق تحت ضغط عالي .

٢- وحدة التحكم في الأطوال الموجية (Wavelength Control)

حيث يستخدم المنشور أو محزوز معه مرشح لفصل الأطوال الموجية للأشعة حيث يعيب استخدام المحزوز تبعثر الأشعة ذات الرتب الضيقة الأخرى .

٢-وحدة وضع العينة (Sample compartment)

مكان وضع العينة مصمم بطريقة معينة ويمكن من قياس العينات الغازية أو السائلة أو الصلبة فهي خلية دقيقة معدنية لها نافذتان لمرور الأشعة خلال العينة وغالبا ما تصنع النوافذ من هاليدات العناصر القلوية حيث لا تمتص الأشعة تحت حمراء . تعرضها للرطوبة يؤدي إلى حدوث تغير في سطحها فلا تمر الأشعة لذا يعاد صقلها وتلميعها (polishing) ، شكل رقم (٤-١٨) :

٣-١-النسبة لتقدير المواد الغازية أو السائلة ذات الضغط البخاري العالي فتوضع العينة في خلية خاصة مفرغة من الهواء من زجاج البيركس طولها ١٠ سم ونوافذها من كلوريد الصوديوم .

وفي حالة التركيزات الصغيرة جدا تستخدم خلية ذات أمرار ضوئي كبير وذلك باستخدام خلية قصيرة تحتوي على عدة مرايا تعكس الأشعة الساقطة بطريقة تزيد الأمرار الضوئي للحد المرغوب .

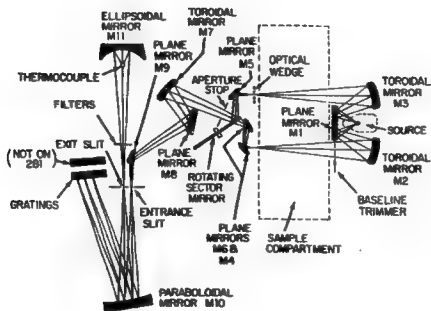
٣-٢-بالنسبة لتقدير العينات السائلة فتوضع كمية صغيرة تتراوح بين ١-٢ ملليجرام بين شريحتين من كلوريد الصوديوم فيتكون بينهما من العينة فيلم رقيق .

أما بالنسبة لعينات محلول مادة فتستخدم خلايا مشابهة لمثيلاتها المستخدمة في حالة المادة النقية السائلة ولكن بسمك أكبر وهنا يراعى ألا يمنع وجود المذيب مرور الأشعة وألا يكون للمذيب أي تأثير على المادة (كتكون روابط هيدروجينية فهذا يؤدي لامتصاصات جديدة قد تغير موضع الامتصاصات الأصلية وتغير كثافتها وهنا تستخدم خلية مقارنة تحتوي على المذيب (في حين أن المواد السائلة لا يستخدم معها عينة مقارنة لعدم وجود مذيب) .

وفي حالة تقدير كميات صغيرة تستخدم خلايا دقيقة جدا بحجم يتراوح بين ٠,٣ ميكروليتر إلى ٤٥ ميكروليتر .

٣-أما المواد الصلبة فتكون في صورة فيلم رقيق (mull) أو قرص مضغوط (pressed disc) يقطع من ٢-٥ ملليجرام من المادة ثم يضاف إليها نقط من زيت هيدروكربوني (Nujol) ثم تشكل كغليظ بالضغط . وهنا يكون قطر

حيات الطحن الأقل من ٢ ميكرومتر حتى لا تتبعثر الأشعة . وقد يستبدل النيجول إذا حدث تداخل من امتصاص مجموعة (CH) له فيستخدم بوليمر الفلوروكلور وهنا يجرى التحليل عند ٢٥٠-٤٠٠ سم^{-١} .
أما في حالة تجهيز العينة في صورة قرص مضغوط فيتم كبسها على ضغط مرتفع فيكون قرص منفذ للأشعة وهنا تخلط المادة المراد تقديرها مع بروميد البوتاسيوم الصلب بطاحونة كروية (ball mill) ثم تكبس تحت ضغط مرتفع ١٠٠٠-١٥٠٠ رطل / بوصة مربعة فينتج قرص منفذ للأشعة . وإذا أمتص الرطوبة فإنه تظهر امتصاصات عند ٣٤٤٨ سم^{-١} و ١٦٣٩ سم^{-١} لامتصاص الماء.



شكل رقم (٤-١٨) : تخطيط يوضح وحدات إسبكتروفوتومتر الأشعة تحت حمراء

٤- وحدة قياس طاقة الأشعة الحرارية : الكاشف (Detector) :

ويمكن إستخدام أي من :

٤-١- المزدوجة الحرارية (Thermo couple) :

وتتكون من :

٤-١-١- الوصلة الأولى : وتتكون من الذهب أو البلاتينيوم ذات سعة حرارية

صغيرة جدا تستقبل الأشعة فتمتصها حيث يؤدي

امتصاصها لارتفاع درجة حرارتها طرديا و

بدرجة تتناسب وشدة الأشعة فيتكون فرق جهد

عالي عند نقطة اتصالها بالوصلة الثانية .

٤-١-٢- الوصلة الثانية : وذات سعة حرارية مرتفعة ومعزولة عن الأشعة

يمكنها قياس التغير في درجة الحرارة حتى ١٠^١

درجة.

٤-٢- البولوميتر (Polometer) :

تتكون من معدن شبة موصل يظهر تغير كبير بالمقاومة كدالة للحرارة

فتتخفض مقاومته بمقدار ١,٧ % درجة حرارة في حين تزداد المقاومة

بالمعدن الأخر بمقدار ٣٥ % درجة ويوضعا قريبان ويعزل إحدهما عن

الطاقة الإشعاعية ويوصل الذراعين بنظرة داتسون لقياس المقاومة .

٤-٣- الترمومتر الغازي :خلية جولاي (Golay cell) :

يؤدي امتصاص الغاز لطاقة الأشعة التحت الحمراء إلي ارتفاع ضغطه

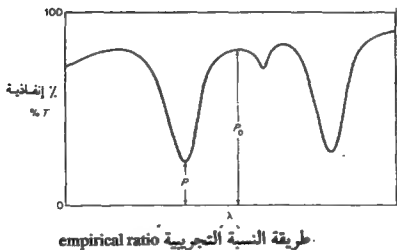
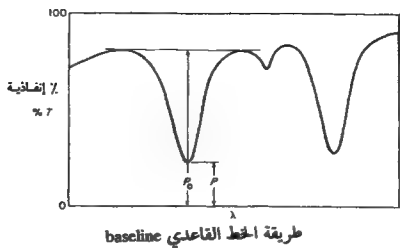
ويحول لإشارات كهربية تستخدم لقياس الأشعة التحت الحمراء الوسيطة

والبعيدة .

٥- وحدة تسجيل الامتصاص (Recorder) :

مشابهة لمثيلتها في أجهزة القياس بالأشعة الفوق بنفسجية لتقدير

الامتصاص على الأطوال الموجية.



NON-LINEAR PRESENTATION		VISIBLE		NEAR - INFRARED	
ULTRAVIOLET		400		800	
185					3500
LINEAR PRESENTATION					
185	360	800			3500

شكل رقم (٤-١٩) : تخطيط يوضح الإمتصاص بمنطقة الأشعة تحت الحمراء

التقدير النوعي والكمي باستخدام الأشعة تحت الحمراء (Infra Red Qualitative and Quantitative analysis)

مما هو جدير بالذكر أن الأشعة تحت الحمراء تستخدم للتقدير الوصفي والكمي للسموم وغيرها من المركبات شأنها في ذلك شأن الطرق اللونية وطرق الأشعة فوق البنفسجية ولكن يجب الأخذ في الاعتبار قلة الحساسية من تتبع مخلفات السموم ولكن قد تستخدم لتحديد نوع المركب وتحديد كميته ولذلك لها دور كبير في تحليل مستحضرات السموم خاصة مستحضرات المبيدات .

فمن المعروف أن المركبات العضوية تظهر من ٥ - ٣٠ حزمة امتصاص يعتبر موضعها من أهم خصائص الجزيء التي يمكن بها تمييزة والتعرف على تركيبه أو نواتج تحوله وتقاس حزم الامتصاص بالميكرون وهي تمثل طول الموجة أو يحدد العدد الموجي بالسنتيمتر^{-١} (cm^{-1}) وللتقدير النوعي يتم مقارنة الحزم بطيف امتصاص العينة مع طيف امتصاص المركب القياس ويلاحظ أن أكثر استخدامات الأشعة تحت الحمراء يكون في منطقة تتراوح بين ٦٦٠ - ٤٠٠٠ سم^{-١} (٢,٥ - ١٥ ميكرون) .

وتوضح التطبيقات التالية مناطق التحليل الطيفي لامتناس الأشعة تحت الحمراء لبعض المركبات ذات الروابط والمجاميع الكيميائية المختلفة :

١ - الهيدروكربونات المشبعة (Saturated hydrocarbons : Alkanes) :

وتحتوي هذه المركبات على الروابط الكيميائية كربون-كربون (C-C) وكربون-هيدروجين (C-H) في صورة مجاميع ونظرا لأن جميع هذه المركبات تحتوي على رابطة تعاونية بين الهيدروجين والكربون فجميعها تظهر امتصاصا شديدا في المنطقة المحصورة ما بين ٢٨٠٠-٣٠٠٠ ولا تعتبر هذه المنطقة ذات أهمية كبيرة في تحديد التركيب الكيميائي لإحتواء جميع المركبات العضوية على رابطة كربون-هيدروجين (C-H) .

وجدير بالذكر وجود امتصاصين لمجموعة أيسو بروبيل في منطقة ١٣٧٠ - ١٣٨٥ بفارق (١٥ سم^{-١}) في حين أن مجموعة البيوتيل - (Tert)

Butyl تعطى إمتصاصين من نفس المنطقة تقريبا يفارق (٣٠ - ٤٠ سم^{-١}) (١٣٦٥ - ١٣٩٥) .

وجود أربعة أو أكثر من مجاميع الميثيلين (CH₂) في صورة متتالية في تركيب غير حلقي يعطى إمتصاص مميزا في المنطقة ما بين ٧٢٠ - ٧٥٠ .

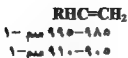
المركبات المحتوية على حلقات صغيرة مثل السيكلو بروبان تعطى إمتصاص في المنطقة من ٣٠٠٠ - ٣١٠٠ .

٢ - المركبات غير المشبعة المحتوية على روابط زوجية (Alkenes) :
وتحتوى هذه المركبات على الروابط الكيميائية $C = C$ ، $C = C - H$ وتشارك هذه المركبات في ظهور إمتصاص مميز في منطقة ٣٠٠٠ - ٣١٠٠ .

فالإمتصاص الناتج عن الرابطة الزوجية $C = C$ يظهر في المنطقة المحصورة بين ١٦٤٠ - ١٦٦٠ .

ومن الإمتصاصات الهامة للمركبات الأوليفينية هي تلك الناتجة عن الاهتزازات الإنعاجية للرابطة بين الهيدروجين والكربون المكون للرابطة الزوجية في مستوى خارج مستوى الرابطة الزوجية وتظهر هذه الإمتصاصات في المنطقة المحصورة بين ٦٥٠ - ١٠٠٠ حيث تعطى المركبات العضوية المحتوية على المجموعة (Mono Substituted double band) إمتصاص قوى عند ٩١٠ وآخر عند ٩٩٠ تبعا لنوع المجموعة المستبدلة (R) .

ويوضح شكل رقم (٤-٢) الإمتصاصات الهامة في تلك المنطقة المحصورة بين ٦٥٠ - ١٠٠٠ سم^{-١} .



شكل رقم (٤-٢٠): الامتصاصات الخاصة بانبعاج الرابطة بين الهيدروجين والكربون غير المشبعة

وجدير بالذكر أن المركبات غير المشبعة الأحادية والثنائية الاستبدال على نفس ذرة الكربون تعطي إمتصاصات مميزة ناتجة عن (Over tone) للإمتصاصات الواقعة عند ٩١٠ لمركبات أحادية الاستبدال حيث تظهر في المنطقة بين ١٨٠٠ - ١٨٢٠ كذلك المنطقة عند ٨١٠ للمركبات ثنائية الاستبدال حيث تظهر في المنطقة من ١٧٨٠ - ١٨٠٠ .

٣ - المركبات غير المشبعة المحتوية على روابط ثلاثية (Alkynes) :

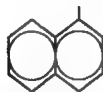
- تعطي هذه المركبات امتصاص مميز عند ٣٣٠٠ الناتج عن وجود الرابطة $\text{C}=\text{CH}$ حيث يختلف هذا الامتصاص في المركبات غير المحتوية على هيدروجين متصل مباشرة بالرابطة الثلاثية .
- أما الامتصاص الخاص بالرابطة $\text{C}=\text{C}$ فيظهر عند ٢١٥٠ .
- ومن الامتصاصات الهامة للمركبات الاستيلينية تلك التي تظهر ما بين ٦٠٠-٧٠٠ وتتميز أيضاً بظهور إمتصاص ضعف هذه الطاقة عند ١٢٠٠-١٤٠٠ (Over tone) .

٤- المركبات العطرية (Aromatic compounds) :

وهي تلك المركبات العضوية الداخل في تركيبها حلقة أو أكثر من حلقات البنزين أو أى تركيب مماثل للبنزين ومن أهم الامتصاصات تلك

النتيجة عن الاهتزازات المدرية للرابطة بين الأيدروجين وحلقة البنزين وتقع في المنطقة الأكبر من ٣٠٠٠

- هناك بعض الامتصاصات (٦٩٠- ٩٠٠ ، ١٦٦٧- ٢٠٠٠) تكون لها أهمية بالغة في تحديد عدد المجاميع الاستبدالية على حلقة البنزين خاصة إذا ما كانت المجاميع المستبدلة الكيالية مع الأخذ في الاعتبار أن وجود مجاميع عالية القطبية على حلقة البنزين مثل النيترو أو مشتقات الأحماض الكربوكسيلية كالأسترات والأميدات تؤدي إلى صعوبة تفسير الامتصاصات السابق ذكرها بين ٦٩٠- ١٠٠٩.
- بالنسبة للمركبات العطرية المتعددة الحلقات (النفثالين ٢٠٠٠ يمكن الاستدلال على تركيبها بنفس القواعد السابقة ذكرها لمشتقات البنزين بفرض أن كل حلقة لها امتصاصها المميز في المنطقة المحصورة بين ٧٠٠- ٩٠٠ كما هو موضح بمشتقات النفثالين .



١-نفتيل

Isolated H 862-835
2- adjacent H 805-835
4- adjacent H 735-760



٢-نفتيل

3- adjacent H 785-810
4- adjacent H 735-760

٥ - المركبات العضوية المحتوية على الأكسجين :

وتتضمن هذه المجموعة عديد من المركبات تتشابه في احتوائها على عناصر الكربون والهيدروجين والأكسجين كما هو مبين في بعض المجاميع الفعالة المحتوية على الأكسجين :

$R-OH$ كحول	$R-CO-R$ كيتون	$R-CHO$ ألدهيد	$R-CO-OH$ هيدروكسيل	$R-O-R'$ إيثر
$R-CO-OR'$ إستر	$R-CO-O-CO-R$ أنهيدريد	$CO-O$ لاكتون		

٥-١- المركبات الهيدروكسيلية (Hydroxylic compounds) :

وتتضمن الكحولات والفينولات وتحتوى على روابط الهيدروكسيل ($O-H$) والكربونيل ($C=O$) بالإضافة إلى الروابط الخاصة بالسلسلة الكربونية . ومن الامتصاصات الهامة تلك الناتجة عن وجود رابطة الهيدروكسيل ($O-H$) وتظهر في المنطقة من ٣٥٩٠ - ٣٦٥٠ كما تظهر مجاميع الهيدروكسيل المرتبطة بروابط هيدروجينية امتصاص في المنطقة من ٢٥٠٠ - ٣٣٠٠ ومن الصعوبة تحديد ما إذا كانت مجموعة الهيدروكسيل كحولية أو فينولية .

وتظهر الامتصاصات الناتجة عن الرابطة بين الكربون والأكسجين ($C-O$) في المنطقة من ١٠٠٠ - ١٣٠٠ ومن الممكن الاستدلال فيها على نوع المركب حيث يمكن التفرقة بين الكحولات الأولى والثانية والثالثة وكذلك الفينولات حيث تتركز الامتصاصات في المناطق ١١٥٠ - ١١٠٠ - ١٠٥٠ - ١٢٢٠ على التوالي .

٥-٢- المركبات الإثيرية (Ethers compounds) :

وتتميز هذا المركبات بإحتوائها على أكسجين متصل بذرتي الكربون ($C-O-C$) والرابطة المميزة لهذه المجموعة هي الرابطة الفردية بين الأكسجين والكربون والتي قد توجد في عدة تركيبات ومن أهم امتصاصاتها المميزة تلك التي تظهر في المنطقة من ١٠٠٠ - ١٣٠٠ حسب نوع الإيثر

وبالطبع تختلف في ذلك عن الكحولات أو الفينولات التي تحتوى على نفس الرابطة في عدم ظهور الامتصاص المميز لرابطة الهيدروكسيل (O-H). وفي الاثرات المشبعة يظهر الامتصاص عند ١١٢٠ .

وتعطي الاثرات المحتوية على تركيب عطري امتصاصيين الأول خاص بالرابطة بين الأكسجين والحلقة العطرية ويظهر عند ١٢٥٠ والثاني خاص بالرابطة بين الأكسجين والمجموعة المشبعة الألكيلية ويظهر عند ١٠٤٠ .

أما الاثرات المحتوية على رابطة زوجية متصلة مباشرة بالأكسجين (Vinyl ethers) فتعطي امتصاصين الأول عند ١٢٢٠ وخاص بالرابطة (C=C-O) والثاني عند ١٠٤٠ وخاص بالرابطة (C-O) .

وفي المركبات الإيبوكسيدية (Epoxides) تظهر ثلاث امتصاصات الأولى عند ١٢٥٠ والثانية بين ٨١٥ - ٩٥٠ وهما متوسطا القوة أما الثالثة فهي امتصاص قوى ويظهر عند ١٥٠ - ٨٥٠ .

أما مركبات الأسيتال والكتيال فتعطي من ٤ - ٥ امتصاصات في المنطقة من ١٠٢٠ - ١٢٠٠ .

٥-٣- المركبات الكربونيلية Carbonyl

وتتميز هذه المجموعة باحتوائها على مجموعة الكربونيل (CO-) والتي توجد في عديد من التركيبات مثل الألدیهيدات والکیتونات والأحماض والأسترات وأندريدات الأحماض والأميدات وكلوريدات الأحماض وتعطى هذه المركبات الامتصاص المميز للرابطة والذي يظهر في المنطقة المحصورة بين ١٦٥٠ - ١٨٥٠ .

فتحتوي الألدیهيدات (Aldehydes) على المجموعة (R-C=O-H) والتي تعطي امتصاص قويا عند ١٧٢٥ خاص بالرابطة C=O - إلا أنها تنتقل إلى اليمين عند اتصالها برابطة زوجية أو حلقة عطرية .

ويصعب في العادة التفريق بين الألدیهيدات والکیتونات في هذه المنطقة ونظرا لاحتواء الألدیهيدات على ذرة هيدروجين متصلة مباشرة بمجموعة الكربونيل فأنها تعطي امتصاص مميز لهذه الرابطة عند ٢٧٥٠ - ٢٨٥٠ وهي من أهم الامتصاصات المميزة للألدیهيدات حيث تختلف في هذه الامتصاصات في الكيتونات .

أما الكيتونات (Ketones) فتتميز هذه المجموعة من المركبات باحتوائها على مجموعة الكربونيل (CO) المتصلة بالكربون في الطرفين وتعطى هذه المجموعة امتصاص مميزا في المنطقة ١٧١٥ تنتقل أيضا لليمين بتبادل مجموعة الكربونيل على الرابطة زوجية أو حلقة بنزين وتنتقل إلى اليسار في حالة وجود مجموعة الكربونيل ضمن تركيب حلقي (أقل من ٦ ذرات كربون) وأيضا في حالة وجود ذرة كلور في الوضع ألفا لمجموعة الكربونيل .

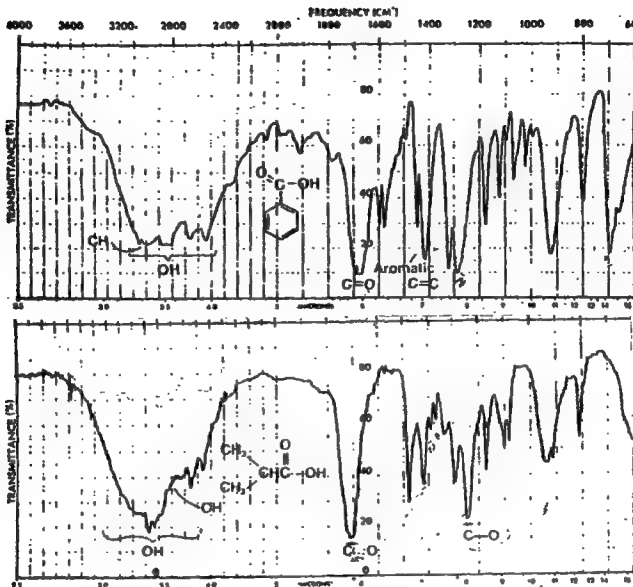
ومن الجديد بالذكر أن مجموعة الكربونيل تعطى امتصاص آخر على ضعف الطاقة السابقة (Over tone) في المنطقة من ٣٣٥٠ - ٣٥٠٠ ويمكن تمييزها عن تلك الناتجة من مجموعة الهيدروكسيل بضعف امتصاصها كذلك غياب الامتصاص في المنطقة من ١٠٥٠ - ١٢٥٠ الخاصة بالرابطة (-CO-) وجود مجموعة ميثايل متصلة مباشرة بالكيتون يعطى امتصاص مميز في المنطقة ١٣٧٠ .

وتتميز الأحماض الكربوكسيلية (Carboxylic acids) باحتوائها على مجموعة هيدروكسيل متصلة مباشرة بمجموعة الكربونيل فهي تعطى الامتصاصات المميزة للروابط (C=O ، C-O ، O-H) .

ومن مميزات هذه المجموعة ظهور امتصاص قوى في المنطقة من ٢٤٠٠-٣٤٠٠ الخاص بمجموعة الهيدروكسيل الحامضية مصحوبة بامتصاص أخرى قوى عند ١٧٣٠-١٧٠٠ حيث يؤدي وجود هذين الامتصاصين دلالة قاطعة لوجود مجموعة الكربوكسيل .

في حالة وجود الأحماض الكربوكسيلية في صورة ملح نلاحظ إختفاء الامتصاصات الخاصة بالرابطة (O-H) ، (-CO-) ويظهر بدلا منهم امتصاص قوى في منطقة ١٦٠٠ أخر بنفس القوة عند ١٤٠٠ ، شكل رقم (٤-٢١) .

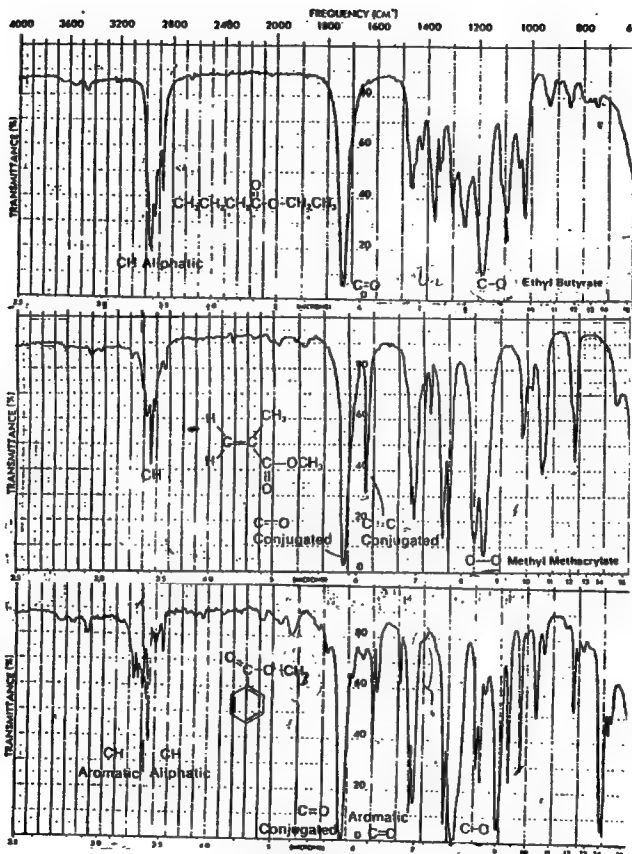
تتميز الإسترات (Esters) باحتوائها على مجموعة الكربونيل (-CO-) بالإضافة إلى مجموعة الأثير (-C-O-C-) وبالتالي تعطى الامتصاصات المميزة لهذه الروابط حيث تظهر مجموعة الكربونيل في المنطقة ٥٣٧١ وبالإضافة إلى الامتصاصات المميزة الخاصة بمجموعة الكربونيل فأنه يمكن التفرقة بين الكيتونات والإسترات فتظهر الامتصاصات الخاصة بالرابطة الفردية بين الأكسجين والكربون والتي تظهر في صورة امتصاص قوى في المنطقة ١٠٠٠-١٣٠٠ وهي غير موجودة في الكيتونات .



شكل رقم (٤-٢١) : طيف إمتصاص الأحماض العضوية

وفي العادة فإن الإسترات تعطى اثنتين من الامتصاصات في هذه المنطقة (١٣٠٠-١٠٠٠) الأول خاص بالرابطة ٢-٥ من الجانب الحامض وتظهر في صورة امتصاص قوى في المنطقة من ١١٥٠-١٣٠٠ أما الامتصاص الخاص بالرابطة ٢-٥ من الجانب الكحول فتظهر في صورة امتصاص ضعيف في المنطقة من ١١٥٠-١٠٠٠ ، شكل رقم (٤-٢٢) .

وفي العادة يكون من الصعوبة الفرق بين الالدهيدات والكيونات في هذه المنطقة ونظرا لاحتواء الأكليدهيدات على ذرة هيدروجين متصلة مباشرة بمجموعة الكربونيل فأنها تعطى امتصاص مميز لهذه الرابطة عند ٢٧٥٠

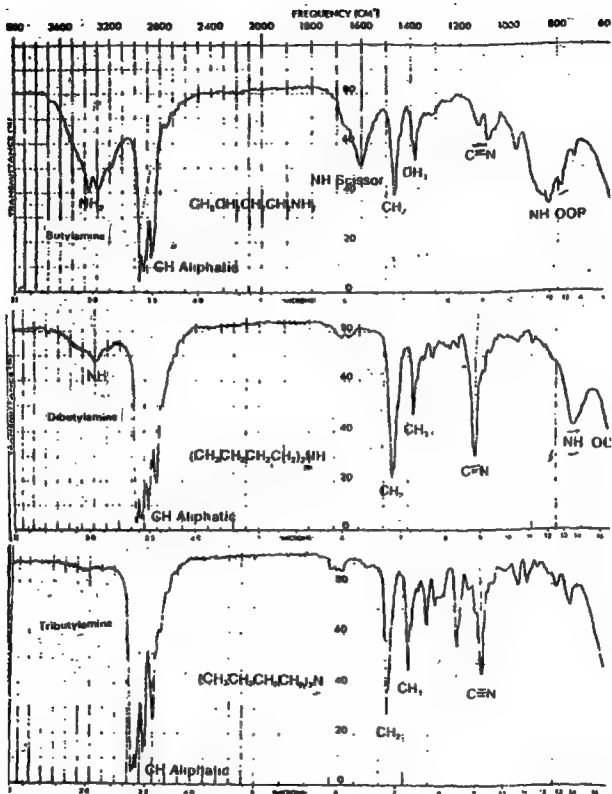


شكل رقم (٤-٢٢) : طيف امتصاص بعض الإسترات

٢٨٥٠٠، وهي من أهم الامتصاصات المميزة للأحماض حيث تختفي هذه الامتصاصات في الكيتونات .
 أما أنثريدات الأحماض (Acid Anhydrides) فتحتوي على مجموعتين كربونيل ورابطة أيثرية متصلة بهما وبالتالي فإن الامتصاصات الخاصة برابطة الكربونيل تظهر على صورة امتصاصين : الأولى في المنطقة من ١٨٠٠ - ١٨٣٠ والثاني في المنطقة من ١٧٤٠ - ١٧٧٥ أما امتصاص الرابطة (C-O-C) فتظهر في صورة امتصاص قوى في المنطقة من ٩٠٠ - ١٣٠٠ .
 وتحتوي كلوريدات الأحماض (Acid chlorides) على رابطة بين الكلور ومجموعة الكربونيل مما يؤدي إلى انتقال الامتصاص الخاص بمجموعة الكربونيل إلى اليسار فتظهر في المنطقة ١٨٠٠ وفي بعض الأحيان قد يؤدي وجود الكلور في صورة اتصال مباشر بمجموعة الكربونيل إلى ظهور انقسام بسيط في الامتصاص الخاص بمجموعة الكربونيل في صورة كتف (Shoulder) عند ١٧٤٠ .

٦- المركبات النيتروجينية (Nitrogen Compounds)

وتشمل الأمينات والسيانيدات وإذا احتوت هذه المركبات على عنصر الأكسجين بالإضافة إلى النيتروجين أعطت مركبات الأميدات .
 فتحتوي الأمينات (Amines) على رابطة فردية (C-N) وتعطي امتصاص متوسط في المنطقة من ١٠٠٠ - ١٣٥٠ وتشمل الأمينات الأليفاتية التي تظهر في المنطقة من ١٠٠٠ - ١٢٥٠ أما الأمينات العطرية فتظهر في المنطقة من ١٢٥٠ - ١٣٥٠ ، شكل رقم (٤-٢٣) فنجد أن الأمينات الأولية والتي تحتوي على روابط بين (N-H) بالإضافة إلى روابط (C-N) تعطي امتصاصين في المنطقة ٣٣٠٠ - ٣٥٠٠ أما الأمينات الثانوية فتعطي امتصاص واحد فقط في نفس المنطقة وقد تعطي الأمينات الأولية والثانية امتصاص آخر عند ٨٠٠ خاص بانبعاج الرابطة (N-H) أما الأمينات الثالثة لا تعطي امتصاص بهذه المنطقة لعدم احتوائها على الرابطة بين (N-H) . أما الأمينات العطرية فيحدث للرابطة (N-H) اهتزازات انبعاجية وتعطي امتصاص عند ١٥٠٠ وعند ١٥٦٠ - ١٦٤٠ للأمينات غير العطرية .



شكل رقم (٤-٢٢) تظيف الإمتصاص لبعض الأمينات

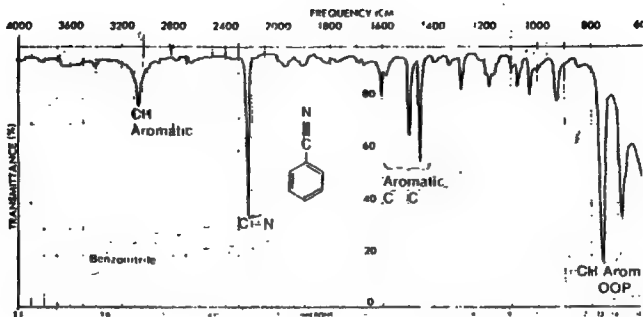
وجود الأمنيات في وسط حامض يحولها إلى أملاح أمونيوم وتعطى امتصاص واسعة عند ٢٦٠٠ - ٣٣٠٠ فجد أن أملاح الأمنيات الأولى تعطى امتصاصين عند ١٥٠٠ ، ١٦١٠ أما أملاح الأمنيات الثانية تعطى امتصاص واحد عند ١٥٥٠ - ١٦١٠ أما أملاح الأمنيات الثالثة فامتصاصها ضعيف في تلك المنطقة .

وتعطى النتريلات (Nitriles) ومشتقاتها امتصاص في المنطقة المحصورة بين ٢٠٠٠ - ٢٥٠٠ واتصال مجموعة النتريل مع رابطة زوجية أو حلقة عطرية يؤدي إلى انتقال الامتصاص لليمين أي طاقة أقل . في حين تعطى النتريلات العطرية امتصاص عند ٢٢٣٠ والنتريلات المشبعة تمتص عند ٢٢٥٠ ، شكل رقم (٤-٢٤) .

المركبات المحتوية على المجموعة الفعالة إيمين ($R-C=N-O$) تعطى امتصاصا في نفس منطقة النتريلات إلا أنها أشد قوة وأكثر اتساعا وتظهر عند حوالي ٢٢٧٠ أما مشتقاتها الكبريتية ($R-N=C-S$) فتعطى امتصاص شبيه في القوة والانتساع عند ٢١٢٥ .
أما المركبات المحتوية على المجموعة الفعالة ($Imine > C=N-$) فتعطى امتصاص عند منطقة بين ١٦٤٠ - ١٦٩٠ .

وتعطى مركبات الأوكسيم (Oxime : $C=N-OH$) امتصاص عند ١٦٤٠ - ١٦٩٠ الخاص بالرابط ($C=N$) وامتصاص آخر متسع عند ٢٦٠٠ - ٢٦٥٠ الخاص بالرابط بين الهيدروجين والأكسجين .

وتعطى مركبات النيترو (Nitro Compound) امتصاصين شديدا القوة في المنطقة من ١٥٠٠ - ١٦٠٠ والمنطقة من ١٣٠٠ - ١٣٩٠ ووجود مجموعة النيترو في وضع متبادل مع رابطة زوجية أو حلقة عطرية فإن الامتصاص الخاص بها ينتقل لليمين . أما المركبات النيترو ($R-N=O$) فتعطى امتصاصا واحدا في المنطقة من ١٥٠٠ - ١٦٠٠ .

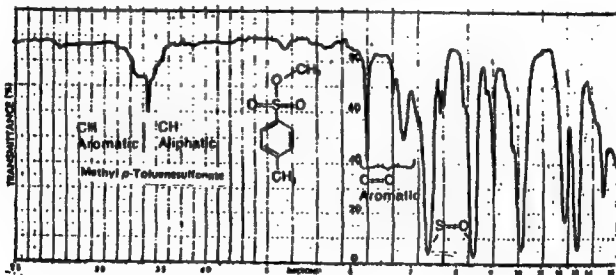
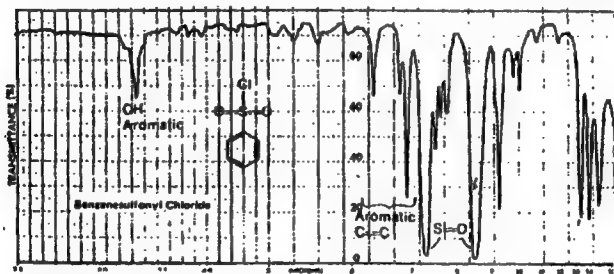
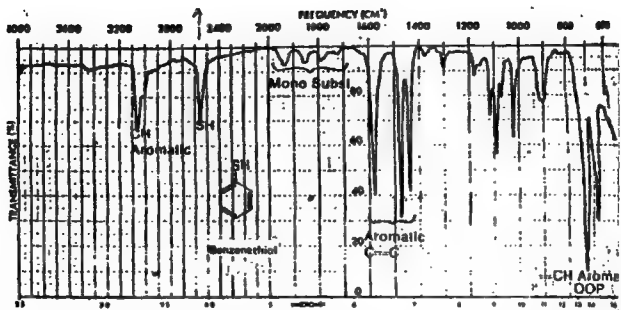


شكل رقم (٤-٢٤) : طيف امتصاص بعض النتريلات

ونجد في مركبات الأميدات (Amides compounds) أنه بالإضافة إلى امتصاص مجموعة الكربونيل فنجدها تحتوي على الرابطة (N-C) التي تعطي امتصاصا عند ١٤٠٠ للأميدات الأولى أما الرابطة (N-H) في الأميدات الأولى فتظهر امتصاصين قويين عند ٣١٥٠ ، ٣٣٥٠ وتعطي امتصاص واحد فقط في الأميدات الثانية عند ٣١٠٠ - ٣٥٠٠ .

٧- المركبات الكبريتية (Sulphur Compounds) :

وتشمل عديد من المجاميع الفعالة في العادة تحتوي على النيتروجين والأكسجين والرابطة (S-H) تمتص عند ١٥٥٠ أما مركبات السلفوكسيد ($>S(O)O$) فتتمص عند ١٠٥٠ في حين يمتص السلفون ($>S(O)O$) وتعطي امتصاصين قويين عند ١١٥٠ وكذلك عند ١٣٠٠ ، شكل رقم (٤-٢٥) . أما المركبات المحتوية على رابطة فردية بين الكبريت والأكسجين تعطي امتصاصا في المنطقة من ٦٥٠ - ١٠٠٠ .



شكل رقم (٤-٢٥) : طيف امتصاص بعض المركبات الكبريتية

٨- المركبات الهالوجينية (Alkyl & Aryl halides) :

تعتبر منطقة الأشعة تحت الحمراء غير مجدية في التعرف على تركيب هذه المركبات حيث يصعب تحديد نوع الهالوجين . أما بالنسبة للتقدير الكمي فشأنه شأن القواعد المتبعة في التقدير بالطرق المرئية والأشعة فوق البنفسجية حيث يتم اختيار منحني الكثافة الامتصاصية المرتفعة للمركب القياسي ويقاس ارتفاعه ثم يطرح منه ارتفاع البلاك ويكرر نفس الشيء للعينة ويتم اتباع طرق الحساب السابق ذكرها .

وتعترض النقاط التالية لحد ما انتشار استخدام الأشعة تحت الحمراء في تتبع السموم بمكونات النظام البيئي:

١ - ضرورة إجراء عمليات تنظيف للعينات بدرجة عالية حتى يمكن التغلب على تداخل حزم الامتصاص للشوائب مع حزم الامتصاص الخاصة بالمبيد أو نواتج تحوله الكيميائي .

٢ - ضرورة أن تكون المذيبات المستعملة جافة خالية من الرطوبة حتى لا يذيب الماء أملاح الخلية ويجب وأن يكون ملح الخلية رائقاً ولذا فإنه يفضل تجفيف المذيبات بإمرارها خلال عمود نزع الرطوبة والمعبأ بكبريتات الصوديوم اللا مائية المحببة قبل الاستعمال .

٣ - ضرورة أن تكون المذيبات المستخدمة في منطقة الامتصاص محل التتبع والتقدير شفافة.

والجدول التالي رقم (٤-٦) : يوضح مميزات امتصاصات المجاميع الذرية المختلفة بمنطقة الأشعة تحت الحمراء .

Compound	Frequency (cm-1)	Intensity*
A- Hydrocarbons		
Alkanes	2975-2950	s.m. (70)
	2885-2860	m.
	1470-1430	m.
	1385-1370	s.
	~1340	w.
	1485-1445	m.
	1395-1380	s.
	1370-1365	s. }
	1395-1385	m.
	~1365	s. }
Alkenes		
mono-substituted	3095-3010	m.
	2975	m.
	3040-3010	m.
	1680-1620	var. (40)
	1420-1410	m.(10)-(20)
	995-985	s.(50)
	915-905	s.(110)
disubstituted		
cis-	3040-3010	m.
	1665-1635	m. (10)
	690	s. (40)
trans-	3040-3010	m.
	1675-1665	w.(2)
	1310-1295	m.
	970-960	s.(100)
	3095-3075	m.

Compound	Frequency (cm-1)	Intensity*
trisubstituted	895-885	s.(100)
	3040-3010	m.
	~1670	m.
	840-790	s.(40)
	1690-1670	w.
tetrasubstituted	1650-1600	w.
conjugated (dienes)	~1625	s.
conjugated with phenyl	1660-1580	s.
conjugated with the C=O group		
Alkynes		
monosubstituted	3300	s.(100)
	2140-2100	w.(5)
	630	s.
disubstituted	2260-2190	var., w.
Allenenes		
	1970-1950	m.
	1060	m.
	850	m.
Aromatic pounds	3080-3030	var. (60)
	~1600	var.
	~1580	var.
	~1500	m.
	~1450	m.
Substitution type*		
5 neighbouring atoms H	~750	var., s.
	~700	var., s.
4 neighbouring atoms H	~750	var., s.
3 neighbouring atoms H	~780	var., m.
2 neighbouring atoms H	~830	var., m.
1 atom H	~800	var., m.

Compound	Frequency (cm-1)	Intensity*
B. Oxygen-containing compounds		
Ketones		
saturated acyclic	1725-1705	s. (300 - 600)
saturated acyclic 6-member or more	1725-1705	s.
5-member	1750-1740	s.
4-member	1775	s.
unsaturated acyclic	1685-1665	s.
unsaturated acyclic		
6-member or more	1685-1665	s.
5-member	1724-1708	s.
unsaturated	1670-1663	s.
aryls	1700-1680	s.
diaryls	1670-1660	s.
-diketones	1730-1710	s.
-diketones (enol)	1640-1540	s.
1,4 quinone	1690-1660	s.
Aldehydes	2900-2820	w. }
	2775-2700	w. }
saturated aliphatic	1740-1720	s.
-unsaturated aliphatic	1705-1680	
-unsaturated aliphatic	1680-1660	s.
aromatic	1715-1695	s.
	1670-1645	s.

Compound	Frequency (cm-1)	Intensity*
Esters and lactones		
saturated acyclic	1750-1735	s.
acetates	1060-1000	w.
	1247-1236	s.
formates	1200-1180	s.
	1161-1152	m.
propionates and higher esters	1200-1163	s.
saturated acyclic -lactones	1750-1735	s.
saturated acyclic -lactones	1780-1760	s.
-lactones unsaturated	~1820	s.
vinyl ester type	1800-1770	s.
- unsaturated and aryls	1730-1717	s.
-unsaturated - lactones	1730-1717	s.
-unsaturated - lactones	1760-1740	s.
-unsaturated - lactones	1880	s.
- keto esters	1755-1740	s.
- keto esters (enol)	1735.~1650	s.
	1310-1250	s.
	1200-1100	s.

٤- الطيف (الإنبعاث) الذرى (Atomic Emission : A.E) :

ويتم تقدير العنصر عن طريق تقدير كثافة الإنبعاث الذرى له وذلك من خلال تحويلة من الصورة المرتبطة إلى الصورة الذرية الحرة بالطاقة الحرارية ثم بمزيد من الطاقة يتحول الحالة المثارة (Exited state) وأثناء رجوع الذرات المثارة لحالتها العادية (Ground state) تخرج طاقة الإثارة فى صورة انبعاث إشعاعي خطى مميز لكل عنصر حيث يعبر كل شعاع (خط) عن إحدى الإنتقالات الإلكترونية .

وهنا يميز كل عنصر بواسطة :

- عدة إنتقالات إلكترونية محددة : تقدير وصفى أو نوعى (Qualitative Analysis)

- وتناسب كثافة خطوط الانبعاث مع عدد ذرات كل عنصر : تقدير كمي (Quantitative Analysis) ويستخدم فى ذلك جهاز فوت ومتر (Flame photometer) أو إسبكتروفوتومتر اللهب (Flame spectrophotometer) .

الوحدات المكونة للجهاز (Instrumental components) :

ويتكون الجهاز من المكونات الأساسية التالية :

١- اللهب (Flame) :

- يقوم اللهب بعدة عمليات غاية فى الأهمية :
- بتحويل العينة من الصورة السائلة للصورة الغازية .
- فتتفكك الروابط الكيميائية بالجزئيات وتتحول لذرات حرة .
- ثم تتحول الذرات الحرة من الحالة العادية (Ground state) للحالة المثارة (Exited state) حيث تتوقف عملية التقدير هنا على سلوك الذرات المثارة وهنا تختلف وظيفته عما فى الامتصاص الذرى (والتي تتلخص تكوين ذرات حرة فى حالتها العادية حيث يتوقف الامتصاص الذرى على سلوك الذرات فى حالتها الطبيعية) .

ويجب وأن تتناسب درجة حرارة اللهب لإتمام الإثارة الإلكترونية والتي تختلف من عنصر لآخر خاصة العناصر الموجودة بمركبات ذات درجة انصهار مرتفعة (رغم أن ارتفاع درجة الانصهار يزيد من كثافة الانبعاث إلا أنها قد تؤدي لعلاقة غير خطية بين كثافة الانبعاث والتركيز) .

وتحتوى الانبعاث الضوئى الناتج من اللهب (نتيجة رجوع الذرات المثارة لحالتها العادية) تفقد طاقة الإثارة فى صورة انبعاث جزيئى (على :
١ - طيف خطى (Line spectra) :

لانتقال الإلكترونات المثارة من مدارات ذات طاقة مرتفعة لمدارات ذات طاقة منخفضة حيث يكون كل عنصر مميز :

- بعدد معين من هذه الانتقالات (الخطوط) ذات الطول الموجى المعين.
- وكثافتها تتوقف على عدد الذرات المثارة ولذا قد تختار إحدى هذه الخطوط وتفصل عن الأخرى بمرشح (filter) أو منشور أو محزوز ثم يقدر تركيز العنصر بناء على كثافة هذا الشعاع .

٢- طيف شريطى (Band Spectra) :

حيث يحتوى على مجموعة الحزم كل منها تحتوى على مجموعة خطوط ذات أطوال موجية متقاربة جدا يصعب فصلها وتكون نتيجة الانتقال الإلكتروني لأكاسيد وهيدروكسيدات عناصر المعادن الأرضية وهذا يشير إلى أن درجة حرارة اللهب غير كافية لتفكيكها لذرات حرة تعطى طيف خطى .

٣- طيف مستمر (Continuous Radiation) :

ويكون نتيجة رجوع الذرات المثارة من مستوى طاقة غير كمى (Unquantized state) لحالتها العادية كالاشعة الناتجة من ارتباط الإلكترونات الحرة (e⁻) مع الأيونات الموجبة حيث تحتوى الإلكترونات أثناء وجودها فى اللهب على عدد لإنتهائى من طاقة الحركة فتنتج أشعة مستمرة تحتوى على عدد كبير من الأطوال الموجية خاصة عند زيادة تركيز بعض العناصر

المعدنية باللهب ويتم استبعادها بوحدة فصل الأطوال الموجية مع تصحيح الكثافة الضوئية للأشعة نتيجة هذا التداخل حتى لا تسبب خطأ بالقياس .

٢-وحدة فصل الأطوال الموجية (Monochromator) :

- وتقوم وحدة فصل الأطوال الموجية بالوظائف التالية :
- فصل أشعة الانبعاث الناتجة من ذرات مختلفة موجودة بمنطقة اللهب ويبقى أشعة العنصر المقدر فقط .
- كذلك يقوم بفصل خطوط الطيف الخطي الناتج من ذرات العنصر المقدر عن الطيف الشريطي الناتج من أكاسيد وهيدروكسيدات بعض المعادن الأخرى .

وإذا كانت هذه الوحدة تستخدم في ذلك مرشح ضوئي (filter) فيطلق على الجهاز أسم فوتومتر اللهب (Flame photometer) ويستخدم لتقدير العناصر بإستخدام درجة حرارة منخفضة مع العناصر التالية : الصوديوم والبوتاسيوم والماغنسيوم والكالسيوم ، وهناك تكون عدد خطوط الطيف قليلة.

أما إذا كانت هذه الوحدة تستخدم منشور (prism) أو محزوز (Grating) فيطلق على الجهاز أسبكتروفوتومتر اللهب (Flame Spectrophotometer) .

٣-وحدة قياس كثافة الأشعة (Detector) :

تستخدم الخلية الضوئية المركبة لتقدير طاقة الأشعة في فوتومتر اللهب (Flame photometer) .

أما في أجهزة أسبكتروفوتومتر اللهب (Flame Spectrophotometer) فيتم تكبير الإشارات الكهربائية الناتجة منها على مرحلة أو عدة مراحل قبل ظهورها على وحدة التسجيل (Recording unite) ، شكل رقم (٤-٢٦) .

التقدير الكمي (Quantitative Determination) :

١ - تذاب المواد المراد تقديرها بمذيب مناسب غير قابل للإشتعال مع تحديد درجة حرارة اللهب وتحديد الطول الموجي الأمثل للتقدير .

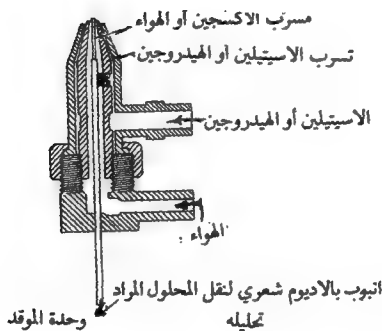
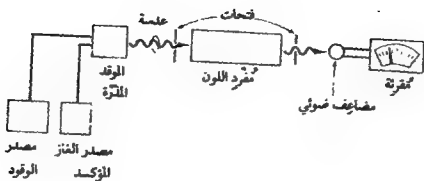
- ٢- تصغر (zero) الكثافة الضوئية للجهاز برش رذاذ ماء نقي علي اللهب .
- ٣- تضبط أقصى استجابة للكثافة الضوئية بمحلول قياسي عالي التركيز .
- ٤- تصحيح الأشعة المتداخلة من العناصر الأخرى باستخدام عينة مقارنة تحتوي علي كل المكونات عدا العنصر المقدر ثم تطرح قيمة هذه القراءة من قيمة قراءة المحلول القياسي ومحلول العينة تحت نفس الظروف .
- ٥- يتم رسم منحنى قياسي (Standard curve) يربط العلاقة بين التركيزات المتدرجة المختارة (التي يقع في نطاقها قراءة العينات المقدرة) والكثافة الضوئية لهذه التركيزات.
- ٦- من المنحنى يتم ترجمة أي كثافة ضوئية لعينة مقدرة (مجهولة التركيز) إلى تركيز سواء بالطريقة المباشرة (direct method) وذلك من المنحنى مباشرة أو من خلال الطريقة الحساسية وهي أدق وقد سبق شرحها .

ويجب عند القياس محاولة تلافي الأخطاء التالية :

١- أخطاء ناتجة عن الجهاز (Instrumentation errors) :

- حيث يحتاج التقدير إلى لهب ثابت نتيجة معدل سريان ثابت للوقود والمادة المؤكدة .
- معدل انتقال محلول العينة لمنطقة اللهب يجب وأن يكون ثابت فتفاوتة يعنى تفاوت عدد الذرات بمنطقة اللهب وهذا يعنى اختلاف وتفاوت التركيز المقدر .

٢- أخطاء ناتجة عن وجود أشعة أخرى من عناصر أخرى غير العنصر فقد تعطى أطوال موجية قريبة من أطوال العنصر المقدر وقد يصعب فصلها عن موجات العنصر بوحدة فصل الأشعة .



شكل رقم (٤-٢٦) : إسبكتروفوتومتر اللهب

٦- الامتصاص الذري (AA : Atomic Absorption)

كما سبق وأن ذكرنا أن التحليل الطيفي للذرات (Atomic spectroscopy) يشمل ثلاث طرق هي :

- الانبعاث الفلوري (Fluorescence Emission) .
- الامتصاص الذري (Atomic Absorption)

ولكي تتم عملية الامتصاص الذري : الانتقال الإلكتروني (Electron transition) يجب وأن تكون :

□ طاقة أشعة الإثارة ذات الطول الموجي المناسب لعملية الانتقال مساوية للفرق في الطاقة ($\Delta E = E_2 - E_1$) بين مستوى الطاقة الموجودة فيه الإلكترونات بالحالة العادية للذرة (Ground state) وإحدى مستويات الطاقة الأخرى غير المشغولة بالإلكترونات .

□ أي أنها كمية الأشعة الممتصة (Absorbed radiation) على الطول الحادث عنده الانتقال الإلكتروني وتزداد بزيادة عدد الذرات المارة عليها الأشعة فالعلاقة بينهما كمية (تركيز العنصر - عدد ذراته) ويمكن التوصل إليها من خلال عمل منحنى قياسي (Standard curve) لمادة قياسية تحتوي على هذا العنصر وبصورة الكيمائية والطبيعية فمن تركيز هذا العنصر في المادة القياسية وكثافة الامتصاص يمكن رسم المنحنى والذي يربط بين الامتصاص الضوئي وعدة تركيزات متدرجة من هذا العنصر ذلك مع اختبار الطول الموجي المناسب والذي يحدث عنده أقصى امتصاص لهذا العنصر دون عناصر أخرى قد تكون موجودة معه في العينة ولهذا يجب أولاً تحويل العناصر من صورتها المرتبطة بالجزيئات إلى صورتها الذرية الحرة بتكسير الروابط الكيميائية (بطاقة حرارية) فتفرد الذرات .

□ ويشكل الطيف الذري جانب هام بالكيمياء التحليلية خاصة للعناصر القلوية حيث يعتبر مناسب لتقدير معظم الغازات في حين يعتبر غير مناسب لتقدير اللا فلزات بطريقة مباشرة .

الوحدات المكونة لجهاز الامتصاص الذري (Atomic Absorption Instrumental Components)

يتكون جهاز الإمتصاص الذري من الوحدات التالية :

١- مصدر الأشعة (Radiation Source) :

تحتاج ذرات كل عنصر لإثارة ذريا إلى طيف خطي معين ومحدد يكون فيه مدى الأطوال الموجية صغير جدا . ومصدر الأشعة هنا عبارة عن لمبة كاثود مفرغة (Hollow Cathode Lamb) خاصة بكل عنصر .

وهي أنبوبة أسطوانية ذات جدار زجاجي رقيق بمقدمتها نافذة زجاجية شفافة بداخلها الكاثود (المهبط) بشكل أسطواني مصنوع من نفس العنصر المراد تقديره ويملىء فراغ اللبة غاز الأرجون (Argon) أو النيون (Neon) أما الأنود (المصعد) فيشكل سلك يواجه الكاثود ، شكل رقم (٤-٢٧) .

وعند التشغيل تتأين بعض جزيئات الغاز بفرق الجهد بين الكاثود والأنود لأيونات موجبة (Ar^+) تتحرك بعجلة تتوقف على قيمة فرق الجهد فتصطدم بجدار الكاثود فتتفصل منه بعض ذرات العنصر وتصطدم بدورها بأيونات الغاز فتحدث لها أثارة فتتحول إلى EL^+ (تفقد طاقتها في صورة إشعاع مميز للعنصر المتكون منه الكاثود وتعود لحالتها الأصلية مرة أخرى (EL) .

ولمبة الكاثود ذات العنصر الواحد ينتج عنها مجموعة من الخطوط الطيفية التي تنتج من جميع الانتقالات الإلكترونية المسموح بها في عنصر الكاثود ، لذا يجرى التقدير باختيار إحدى هذه الخطوط (وهو عادة شعاع ذو كثافة مرتفعة).

وقد تصنع لمبة الكاثود من خليط من العناصر (Multi element lamb) وهنا تحتوى الأشعة الناتجة على جميع الأطياف الخاصة بالعناصر المكونة للمبة ويراعى هنا اختيار الطول الموجي الخاص بالعنصر المراد تقدير تركيزه

واستبعاد باقي الأطوال الموجية الأخرى بواسطة وحدة فصل الأطوال الموجية (Monochromator) -

وتستخدم لمبة الكاثود لتقدير جميع العناصر الغير طيارة (Non-Volatile element) فقط وغير مناسبة للعناصر المتطايرة حيث تكون فترة حياة الللمبة قصيرة علاوة على صغر كثافة أشعتها وفي هذه الحالة تستخدم لمبة تفريغ كهربى بدون أقطاب كمصدر ضوئى للعناصر الطيارة (Discharge electrodeless) . Lamb)

ويجب الأخذ فى الاعتبار أن وحدة اللهب (Atomizer) والتي تتحول فيها الصورة المرتبطة للعنصر إلى صورته الذرية تنتج أيضا أشعة فى صورة طيف مستمر تؤدي لإثارة جزيئات الغاز (الوقود) كما تنتج أيضا طيف برزجوع ذرة العنصر المثارة لحالتها العادية مرة أخرى ولتفادى تداخل هذه الأشعة الثلاثة يجرى:

□ تعديل ميكانيكى كقاطع متلوب (Chopper modulation) يقطع مسار الأشعة عدة مرات / ثانية فتتحول لأشعة متناوبة فى كثافتها.
□ أو يعمل تعديل إلكترونى يتراكب مع موجة أخرى (Super imposing) تعرف بموجة التردد السمعى (Audio Frequency wave) والتعديل الإلكترونى أما :

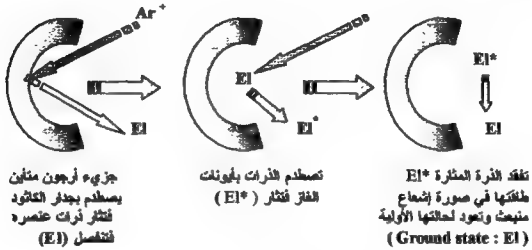
□ تعديل للسعة الموجية (Amplitude modulation) : فيبقى تردد الموجة الحاملة ثابت ويعدل فى السعة الموجية وتوضع بين اللهب والمصدر الضوئى .

□ تعديل التردد الموجى (Frequency modulator) : وبقى السعة الموجية الحاملة ثابتة ويعدل فى ترددها بتراكبها مع موجة التردد السمعى فتكون فى صورة تردد غير منتظم (متأرجح) حول القمة الأصلية للتردد . وعدد مرات التغير / ث يعادل تردد موجة التردد السمعى .

□ تعديل الطول الموجى (Phase modulation)

بتشغيل لمبة الكاثود بتيار مباشر نابض (Pulsed direct current) مع استخدام دائرة تيار متردد معدلة للترددات المتغيرة وهنا تستقبل وحدة الكاشف نوعين من الإشعاع :

- إشعاع مستمر من اللهب .
 - إشعاع غير مستمر من المصدر الضوئي (متناوب) .
- وكلاهما يحول لإشارات كهربائية ولكن يتم الاستجابة فقط للتيارات الكهربائية المتناوبة (Alternating current) من المصدر الضوئي .



خطوات الإثارة التي تحدث بلمبة الكاثود



لمبة الكاثود المفرغة

شكل رقم (٤-٢٧): آلية عمل لمبة الكاثود

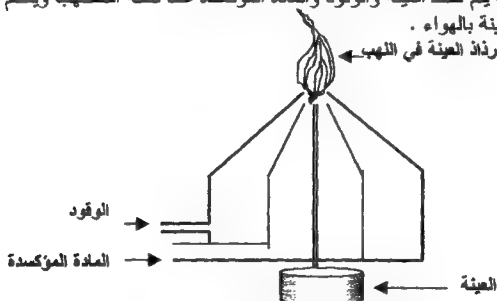
٢- وحدة تحويل العناصر للصورة الذرية (Atomizer) :

وفيها تتحول العناصر المرتبطة إلى صورتها الذرية من خلال حرق المادة برشها في صورة رذاذ دقيق في اللهب الناتج من احتراق الاستيلين والهواء كمادة مؤكسدة وهنا تعمل حرارة اللهب على تكسير الروابط فتتفرد الذرات منشرة بمنطقة اللهب وتمتص أشعة المصدر الضوئي والتي لها طاقة أننتقال إليكتروني مساوي لطاقة فوتون الأشعة المارة على اللهب وهنا تظهر أهمية اختيار الطول الموجي المناسب للعنصر.

ويوجد نوعان من وحدات الاحتراق :

٢-١- وحدة احتراق عادي (Consumption burner) :

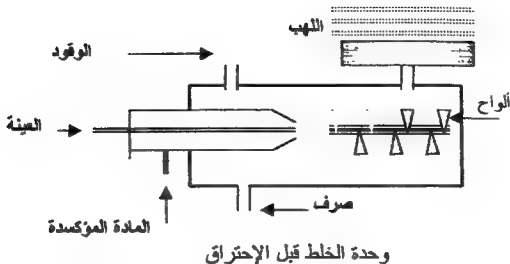
حيث يتم خلط العينة والوقود والمادة المؤكسدة عند فتحة اللهب ويتم سحب العينة بالهواء .



وحدة احتراق عادي

٢-٢- وحدة الخلط قبل الاحتراق (Premix burner) :

فترش العينة بتيار المادة المؤكسدة حيث يتم خلطها مع غاز الاحتراق بالواح مستعرضة ويدفع الخليط بعد ذلك لفتحة اللهب .



وتحدث العمليات التالية في اللهب :

- تبخر المذيب (ماء - مذيب) تاركا جزيئات الملح جاف.
- تبخر الملح وتحوله لغاز.
- تفكك بعض أو كل الجزيئات الغازية لذرات متعادلة (تمتص الضوء) أو لشقوق .
- بعض الذرات المتعادلة تمتص طاقة اللهب فتثار أو تتأين وللاولى أهميتها في الابعاث الذرى الطبيعى.
- قد يتحد جزء من الذرات المتعادلة أو الجذور فى اللهب واعطاء مركبات غازية جديدة.

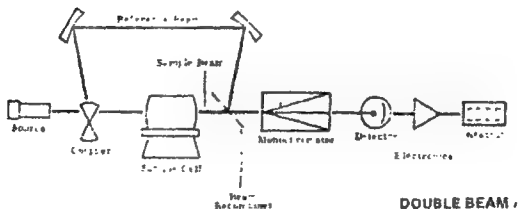
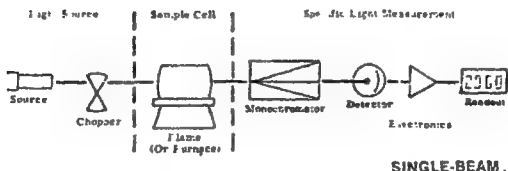
٣- وحدة فصل الأطوال الموجية (Monochromator) :

وتقوم بفصل الأشعة ذات الطول الموجى المستخدمة فى التقدير عن باقى أشعة المصدر التى تمر من فتحة الدخول (Entrance slit) حيث تنعكس على مرآة لمخروزم وتنعكس على سطحه أكثر تفرقا ثم تنعكس لمرآة أخرى لفتحة الخروج (Exite slit) .

وعلى يقوم المحروزم بالسماح لطول موجي معين أما الذى يحدد عدد الأطوال الموجية فهي فتحة الخروج وهناك نوعان من وحدات الفصل :

٣-١ وحدة تعمل بحزمة ضوئية واحدة :
 فيعد مرور الأشعة من المصدر على العينة (اللهب) توجهه لوحدة
 فصل الأطوال الموجية فتوجه الشعاع لوحدة الكاشف لتقدير طاقته .

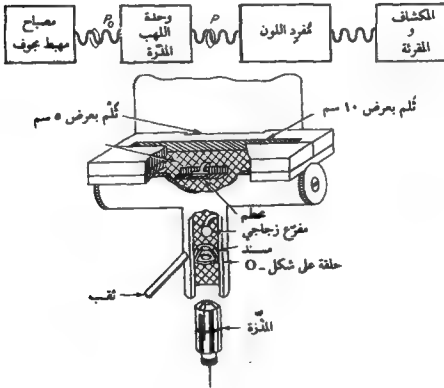
٣-٢ وحدة تعمل بحزمين ضوئيين :
 فيفصل الشعاع الخارج من المصدر بفواصل حزمي (beam splitter)
 فتوجهه حزمة للامتصاص بالعينة وتمر الأخرى بعيدا عن اللهب كحزمة
 مرجع (Reference beam) ، شكل رقم (٤-٢٨) .



شكل رقم (٤-٢٨) : وحدة فصل الأطوال الموجية

٤- وحدة قياس الأشعة (Detector) :

وهي خلية ضوئية مركبة لتحويل الطاقة الإشعاعية لإشارات كهربائية تسجل على لوحة القياس بصورة امتصاص (Absorption) أو بصورة إمرار ضوئي (Transmission) ثم تكبير وتضبط الإشارة الخارجة من أجهزة الامتصاص ذات الحزمة الوحيدة (بحيث يكون المؤشر في لوحة القياس على أقصى انحراف أي أقصى كثافة ضوئية) أما بالأجهزة ذات الحزمتين فتكبير الأشعة وتتصل لقناة أو دائرة نقل كهربائي خاصة بأشعة العينة وأخرى خاصة بأشعة المرجع حيث يتم خفض جهدها بمسلك إنزلاق (slide wire) حتى تعادل الجهد الناتج من العينة ويكون الفرق في الجهد بين الحزمتين هو الامتصاص المعبر عن تركيز العنصر والشكل التالي رقم (٤-٢٩) يوضح الوحدات المكونة للجهاز :



شكل رقم (٤-٢٩) : تخطيط يوضح جهاز الإمتصاص الذري

التداخلات في الامتصاص والتحكم فيها :

تظهر بأجهزة الامتصاص الذري عدة تداخلات (Interference) للتفاعلات الحادثة بمنطقة اللهب والتي تؤدي لخطأ كبير في القياس مما يستدعى معه ضبط ظروف تشغيل الجهاز لتقليلها لأقل ما يمكن .
وتحدث بمنطقة اللهب التفاعلات التالية :

- تحويل العينة لرداذ .
- وتحويل مذيب العينة للصورة الصلبة (desolvation) .
- وتحويل المركب من الصورة الصلبة للسائلة (Liquefaction) .
- ثم تحويل المركب للصورة الغازية (Vaporization) وبالتالي تحويل جزيئات لترات غازية متعادلة (Atomization) ثم إثارتها (Excitation) .

وتحدث هذه التداخلات بسبب :

□ تداخل بين مادة الترابط. (Matrix Interference) :
وينتج لاختلاف الخواص الطبيعية كالتوتر واللزوجة لمحلول المادة ومحلول المادة القياسية مما يؤدي لاختلاف معدل التحويل لرداذ بكليهما وهو ما يؤدي بدوره لاختلاف عدد الذرات الموجودة في المسار الضوئي بينهما فيؤدي لإحتراف ضوئي بين العينة والمادة القياسية .

□ تداخل تأيني (Ionization Interference) :
فارتفاع حرارة اللهب لا تقف عند حد تكوين الذرات الحرة بل تتعداها إلى إثارة الذرات (الإليكترونات) فقد تزال وتتكون بذلك ذرات أيونية فتتخفض بذلك عدد الذرات الموجودة وينخفض بدوره معدل الامتصاص أي ينخفض في النهاية التركيز المقدر عن الفعلي) وتعالج هذه الحالة بإضافة عنصر سهل التأين كمحلول الصوديوم أو البوتاسيوم فيتأين ويعطى عدد كبير من الإليكترونات الحرة فتثبط تأين ذرات العنصر المقدر .

□ تداخل طيفي (Spectral Interference):

ويحدث لتساوى الطول الموجى الذي يتم عنده امتصاص العنصر مع الطول الموجى للانبعاث الذرى لعنصر آخر بالعينة أو شوائب العنصر نفسه وهذا نادر ما يحدث فالطيف خطى ومدى أطواله لا تتعدى ٠,٠٠٢ نانوميتر . وقد يرجع التداخل الطيفي لعدم تحول ذرات المركب كلها فالجزئيات تمتص الأشعة في مدى واسع من الأطوال الموجية بينما المركبات الصلبة تبعثر الأشعة فيظهر امتصاص جانبي (Back ground Absorption) وهنا يجب تقديره وطرحه من الامتصاص للذرى .

وقد يرجع التداخل لوجود العنصر بصورة أكاسيد وهيدروكسيدات جزئية فيبعث حزم قريبة قد تؤدي إلى تداخل حاد عالي خاصة مع ارتفاع التركيز .

□ تداخل كيميائي (Chemical Interference):

وذلك نتيجة عدم التحول الكامل للعنصر إلى ذرات ، فتوجد بعض الجزئيات تمتص الأشعة بمدى واسع من الأطوال الموجية .

أو لإتحاد العنصر المقاس مع فلزات أخرى كشوائب أو أنيونات بالذهب فتؤثر على إنتاج الذرات المتعادلة الممتصة للأشعة الضوئية فتتأثر بذلك درجة امتصاصها فتقل مثال ذلك تفاعل الفوسفات أو الماغنسيوم المقدر مع الكالسيوم أو الألومنيوم وينتج بينهما معقدات تؤثر على تقدير الفوسفات والماغنسيوم وهنا تضاف اللانثانم أو السترونيوم فتمنع تفاعل الكالسيوم مع الفوسفات المقدر أو تضاف الإديتا كمادة مخيلية تمنع تفاعله مع الفوسفات في الذهب فتتحرر ذرات الكالسيوم بعد ذلك .

كذلك فوجود مواد حامضة بمنطقة الذهب تخفض الامتصاص أو الانبعاث للعنصر المقاس خاصة مع محاليل الفلزات التي تكون أكاسيد في الذهب لتأثرها بدرجة الحامضية لذا يجب وأن تكون للعينة والعينة المرجح نفس درجة أس أيون الهيدروجين (pH) . ولهذا ينصح باستخدام لهب عالي مثل أكسيد النتروز والاسيتيلين لإزالة التداخلات الكيميائية دون الحاجة لإضافة مثل المركبات السابقة.

طريقة القياس:

- ١- يحدد الطول الموجي الأمثل باستخدام لمبة الكاثود المناسبة .
 - ٢- يحدد درجة الحرارة المناسبة والمتوقف عليها الصورة الكيميائية للعنصر من خلال تحديد نوعية الوقود والمادة المؤكسدة.
 - ٣- تحضير محلول قياس مناسب التركيز للعنصر المقدر مع مراعاة تقارب لزوجة العينة لمنع التداخل .
 - ٤- عمل المنحنى القياس باستخدام عدة تركيزات متدرجة ٢، ٤، ٦، ٨، ١٠، بحيث يكون مدى امتصاصها من صفر إلى ٨٠ % .
 - ٥- يضبط الجهاز على صفر بالماء المقطر.
 - ٦- يقدر الامتصاص للتركيزات المختلفة للمنحنى ثم يرسم ثم تقدير محاليل العينات على نفس الظروف.
 - ٧- يمكن تقوية (Fortification) للعينة خاصة الموجودة في حالة تتداخل (لزوج) وهو ما يسمى بتقدير التركيز بالإضافة القياسية حيث تقدير الامتصاص لمخلوط العينة والمادة القياسية السابق تقديرها.
- والجدول التالي (٤-٧) يوضح الظروف القياسية لامتصاص وتقدير بعض العناصر بجهاز الامتصاص الذرى.

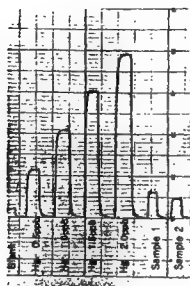
**جدول رقم (٤-٧) : الظروف القياسية لإمتصاص وتكدير بعض العناصر
بجهاز الإمتصاص للذري**

ELEMENT	λ (nm)	SBW (nm)	FLAME GASES	SENS. CHECK (a) ELEMENT	λ (nm)	SBW (nm)	FLAME GASES	SENS. CHECK (a)
Ag	328.1	0.7	A-Ac	3 Nd	463.4	0.14	N-Ac	500(b)
Al	309.3	0.7	N-Ac	45(b) Ni	232.0	0.2	A-Ac	7
As	193.7	0.7	A-Ac	40 Os	290.9	0.2	N-Ac	45
As	193.7	0.7	N-Ac	45 P	213.6	0.2	N-Ac	15000
As	193.7	0.7	Ar-H	7 Pb	283.3	0.7	A-Ac	25
Au	242.8	0.7	A-Ac	12 Pd	247.6	0.2	A-Ac	12
B	249.7	0.7	N-Ac	2000 Pr	495.1	0.14	N-Ac	2500(b)
Be	553.6	0.2	N-Ac	20(b) Pt	265.9	0.7	A-Ac	90
Ba	553.6	0.2	A-Ac	225(b) Rb	780.0	4.0	A-Ac	5(b)
Be	234.9	0.7	N-Ac	1.2 Re	346.0	0.2	N-Ac	700
Bi	223.1	0.2	A-Ac	18 Rh	343.5	0.2	A-Ac	15
Ca	422.7	0.7	A-Ac	3.5 Ru	348.9	0.2	A-Ac	25
Ca	422.7	0.7	N-Ac	2.5(t) Sb	217.6	0.2	A-Ac	25
Cd	228.8	0.7	A-Ac	1.2 Se	391.2	0.2	N-Ac	20(b)
Co	240.7	0.2	A-Ac	7 Se	196.0	2.0	A-Ac	25
Cr	357.9	0.7	A-Ac	4 Se	196.0	2.0	Ar-H	12
Cs	852.1	4.0	A-Ac	15(b) Si	251.6	0.2	N-Ac	85
Cu	324.7	0.7	A-Ac	4 Sm	429.7	0.14	N-Ac	400(b)
Dy	421.2	0.2	N-Ac	40(b) Sn	286.3	0.7	N-Ac	200
Er	400.8	0.2	N-Ac	45(b) Sn	286.3	0.7	A-Ac	180
Eu	459.4	0.14	N-Ac	25(b) Sn	286.3	0.7	A-H	70
Fe	246.3	0.2	A-Ac	6 Sr	460.7	0.14	A-Ac	6(b)
Ga	287.4	0.7	N-Ac	65 Sr	460.7	0.14	N-Ac	4(b)
Gd	407.9	0.2	N-Ac	800(b) Ta	271.5	0.2	N-Ac	725
Ge	265.1	0.2	N-Ac	110 Tb	432.6	0.14	N-Ac	400(b)
Hf	286.6	0.2	N-Ac	700(c) Te	261.5	0.2	A-Ac	120
Hg	253.6	0.7	A-Ac	350 Te	214.3	0.2	A-Ac	45
Ho	410.4	0.2	N-Ac	50(b) Ti	365.3	0.2	N-Ac	85
In	303.9	0.7	A-Ac	35 Ti	276.8	0.7	A-Ac	25
Ir	264.0	0.2	A-Ac	400 Tm	371.8	0.7	N-Ac	16(b)
K	766.5	4.0	A-Ac	1.8 U	358.5	0.2	N-Ac	2300(b)
La	550.1	0.2	N-Ac	2000(b) V	318.4	0.7	N-Ac	75
Li	670.8	1.4	A-Ac	1.5 W	255.1	0.2	N-Ac	500
Lu	336.9	0.2	N-Ac	300(b) Y	410.2	0.2	N-Ac	85(b)
Mg	285.2	0.7	A-Ac	0.3 Yb	398.8	0.2	N-Ac	5(b)
Mn	279.5	0.2	A-Ac	2.5 Zn	213.9	0.7	A-Ac	0.8
Ni	313.3	0.7	N-Ac	25 Zr	360.1	0.2	N-Ac	475
Ni	313.3	0.7	A-Ac	40 A-Ac = Air-Acetylene				
Na	589.0	0.14	A-Ac	0.7 N-Ac = Nitrous Oxide-Acetylene				
Nb	334.4	0.2	N-Ac	1700(b) Ar-H = Argon-Hydrogen-Entrained Air				
				A-H = Air-Hydrogen				

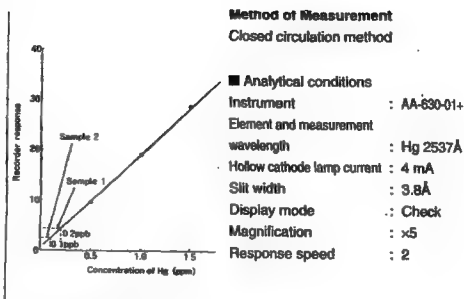
ويجب عند القياس أخذ هذه النقاط في الاعتبار :

- ١ - يجب وأن تتناسب درجة حرارة اللهب وتمام عملية التفكيك للروابط الكيميائية .
- ٢ - يجب أن يكون اللهب ثابت ومستمر حيث أن اختلاف معلنة يعنى تقلوت عدد ذرات العنصر بمنطقة اللهب أي تفاوت التركيز وهو ما يعنى خطأ الجهاز.
- ٣ - يفضل لهب (الهواء والأسيتيلين) لمعظم الغازات ولو أن الموليبدنيم والتصدير يتأثر به والجدول السابق يوضح أنظمة غازات اللهب المفضلة في تقدير العناصر .
- ٤ - مراعاة التداخلات التي قد تحدث بمنطقة اللهب.
- ٥ - مراعاة ضبط الطول الموجي للعنصر المقاس.

وفيما يلي بعض التطبيقات لتقدير بعض المعادن الثقيلة باستخدام طيف الامتصاص الذري لعينات من الماء (ماء شرب - ماء صرف - ماء صرف صناعي) ، شكل رقم (٤-٣٠) .



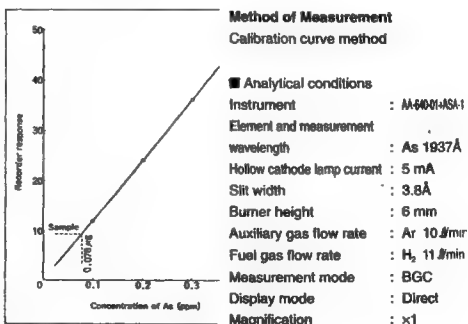
Measurement Example of Mercury in Wastewater



Calibration Curve for Mercury

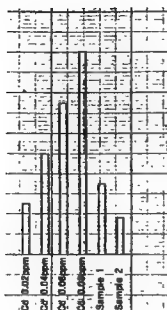


Measurement Example of Arsenic Wastewater

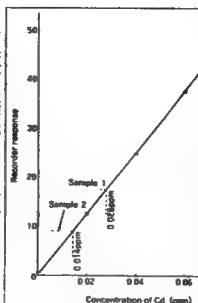


Calibration Curve for Arsenic

شكل رقم (٤-٣٠) : تطبيقات لقياس بعض المعادن باستخدام طيف الامتصاص النري



Measurement Example of Cadmium
in Industrial Wastewater



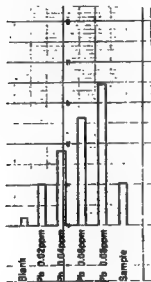
Calibration Curve for Cadmium

Method of Measurement

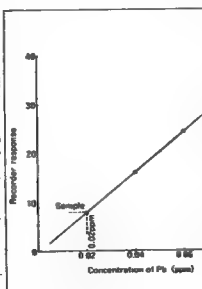
Calibration curve method : Use standard sample with extraction in the same way as the sample.

Analytical conditions

Instrument : AA-640-13
Element and measurement wavelength : Cd 2288Å
Hollow cathode lamp current : 5 mA
Slit width : 1.9Å
Burner height : 5 mm
Auxiliary gas flow rate : Air 10 l/min
Fuel gas flow rate : C_2H_2 2.4 l/min
Measurement mode : HCL
Display mode : Integration 3.sec
Magnification : $\times 1$



Measurement Example of Lead
Wastewater



Calibration Curve for Lead

Method of Measurement

Calibration curve method : Use stand sample by extracting same as the sample

Analytical conditions

Instrument : AA-630-01
Element and measurement wavelength : Pb 2170Å
Hollow cathode lamp current : 10 mA
Slit width : 3.8Å
Burner height : 5 mm
Auxiliary gas flow rate : Air 10 l/min
Fuel gas flow rate : C_2H_2 2.3 l/min
Display mode : Average 1
Magnification : $\times 6$

تابع شكل رقم (٤-٣) : تطبيقات لقياس بعض المعادن باستخدام طيف الامتصاص الذري

٧- الوميض الجزيئي : الفلوروسنس والفسفورنس (Molecular Luminescence : Fluorescence & Phosphorescence)

بعد إمتصاص بعض الجزيئات ذات تركيبة معينة لطاقة الفوتون [ولمدة 10^{-10} ثانية ولعدة ثوان وهي المدة اللازمة لإنتقال الإلكترونات من الحالة العادية للحالة المثارة] وغالبا ما تكون طاقة الفوتون أشعة بنفسجية حيث ينتقل الجزيء من الحالة العادية (Ground state) إلى الحالة الفردية المثارة ($Excited\ Single\ state : S_1$) والتي ما زال فيها الجزيء محتوي علي عدد زوجي من الإلكترونات وبحركة مغزلية .

ويبقى الجزيء مثار لمدة 10^{-9} - 10^{-6} ثانية يحدث خلالها التفلور أو التفسر وعلى أطوال موجية أعلى من الأشعة فوق بنفسجية وفي منطقة الأشعة المرئية وحتى منطقة الأشعة الحمراء ($380-750$ نانوميتر) ولهذا يصعب للعين ملاحظته بعد إزالة مصدر الأشعة ثم يبدأ يبدأ بفقد بعض من طاقة الإهتزاز فيهيبط إلى مستوي طاقة إهتزازي أنفي بالحالة المثارة في صورة عمليات سريعة وبخطوات كمية نتيجة تصادم الجزيئات بالجزيئات المحيطة كجزيئات المذيب .

وهنا يزيل كل تصادم من التصادمات طاقة مستوي إهتزازي واحد وتسمى بعملية الإسترخاء ΔE_2 : Vibrational relaxation) حيث يزيد الفقد في الطاقة خلال هذه المرحلة بزيادة درجة الحرارة ولزوجة وقطبية المذيب المستخدم (الصورة المتأينة) .

وبمجرد إسترخاء الجزيء المثار بمستوي طاقة إهتزازي أنفي بالحالة المثارة حيث يتم الإستمرار في فقد طاقة الإثارة بصورة ، شكل رقم (٤-٣١) :

□ حرارة : عن طريق التحول الداخلي ΔE_3 : (Internal conversion)
وذلك نتيجة تداخل بين مستويات الطاقة الإهتزازية بالحالة المثارة ومستويات الطاقة بالحالة الجزيئية .

أما في حالة عدم حدوث تداخل بينهما وإنفصالهما بفجوة صغيرة (Gap) وبتناسع عدة مستويات فينتقل الجزيء بميكانيكية القمع .

□ فوتونات مرئية فوق بنفسجية تسمى بالفلورسنس (ΔE_f : Fluorescence) وذلك عندما يكون الانتقال بميكانيكية القمع غير ممكنة أو أن الفرق في الطاقة بين المستويين كبير .

وقد يحدث عبور داخلي (ΔE_i : Internal crossing) وذلك بانتقال الجزيء خلال مستويات الطاقة الإمتزازية من الحالة الفردية المثارة (S_1) للثلاثية المثارة (T_1 : Triplet excitation state) ويفقد الجزيء طاقته في صورة حرارة ويتغير اتجاه الحرارة المغزلية لإليكتروناته .

ويعود الجزيء المثار من الحالة الثلاثية المثارة (T_1) إلى الحالة العادية (G) خلال مستويات طاقة تختلف في رقم الكوانتم المغزلي بفقد طاقته في صورة إشعاع فلورسنس مرئي بنفسجي (ΔE_n : Phosphorescence) وتكون فترة حياته أطول فتبلغ عدة ثواني لذا يلاحظ بالعين المجردة بعد إزالة مصدر الأشعة .

وتصل دقة القياس في هذه الطريقة لأقل من مول لإعتماها علي الطول الموجي لأشعة الإثارة والطول الموجي لأشعة الفلورسنس (بينما في طرق الإمتصاص تعتمد علي الطول الموجي لأشعة الإثارة فقط . فقد تمتص عدة مواد علي نفس الطول الموجي ولكن ليس من الضروري أن يحدث لها إتبعات فلورسنسي علي نفس الطول الموجي) .

ويلاحظ أنه :

- قد يختفي أشعاع الفلورسنس والفوسفورسنس كلية لإتخفاض التركيز للجزيئات المثارة لدخولها في معقد مع وحدات كيميائية موجودة بالمحلول فهي تتناسب طرديا مع الجزيئات الممتصة للأشعة .
- في عملية الإمتصاص يحدث فيها إنتقال من الحالة الإلكترونية العادية لإحدى مستويات الطاقة المثارة فتظهر حزم بطيف الإمتصاص .

- أما في عملية الإنبعاث يحدث فيها إنتقال من الحالة الإلكترونية المثارة الفردية لإحدي مستويات الطاقة العادية ونادرا ما يظهر أكثر من حزمة للجزيء بطيف الإمتصاص .
- شدة أشعة الفلورسنس (I_f) =

K (الفوتونات المقاسة/الفوتونات المنبعثة) ϕ_r [كثافة الفلورسنس (نسبة الفوتونات

المنبعثة/ث /نسبة الفوتونات الممتصة/ث)] . (1-1)

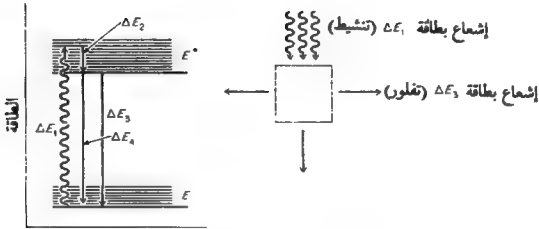
- حيث : ϕ_r غالبا أقل من ١ لذا فالمركبات معظمها غير فلورسنسية .
- قيمة طاقة الطول الموجي للتشيط أكبر من مثلثها للفلورة حيث يلاحظ أن بعض الجزيئات تنقلور عند الطول الموجي للتشيط وتسمى بالرنين الفلوري (Fluorescence resonance) .
- تتناسب أشعة الفلورسنس مع الفرق في الطاقة بين مستوي الطاقة في الحالة العادية ومستوي الطاقة في الحالة الفردية المثارة (S_1) بينما تتناسب أشعة الفوسفورسنس مع الفرق في الطاقة بين مستوي الطاقة في الحالة العادية ومستوي الطاقة في الحالة الثلاثية المثارة (T_1) . مع الأخذ في الإعتبار أن تردد الفوسفورسنس أقل من الفلورسنس .
- وتستخدم الفلورسنس في تقدير المركبات العضوية المحتوية علي روابط هيدروجينية متبادلة أو مع المركبات الغير عضوية من خلال تفاعلها مع جواهر كشافة فتعطي مشعقات فلورسية .

أما الوميض الكيميائي (Chemical luminescence) فهو أحدي أنواع الوميض للجزيئات ذات الطاقة الناتجة عن التفاعل الكيماوي في الحالة المثارة حيث تتم إثارة الجزيء لتزوده بطاقة ناتجة خلال التفاعل الكيماوي وهو ما يشاهد في فراشة النار والفراشة المضيئة (Fire fly) كوميض متوهج والذي تمثله المعادلة التالية :



نواتج مصحوبة بكميات
ضوئية (Photoemission)
تناسب طرديا وكمية الطاقة
(أدينوسين تري فوسفات (ATP)

القياس الملاحظ	الاساس الذي يبنى عليه الاسلوب	الاسلوب التقني
انبعاث الاشعاع	E^* E^0	الانبعاث الحراري
امتصاص الاشعاع	E^* E^0	الامتصاص الحراري
انبعاث الاشعاع	E^* E^0	الانبعاث الحراري



شكل رقم (٤-٣١) : حالات فقد الطاقة للجزيء المنثار

ولهذا التفاعل أهميته في دراسة التمثيل كما يمكن إستغلال فكرته في الكشف عن السموم والملوثات البيئية خاصة أول أكسيد النيتروجين (NO) كملوث للهواء الجوي في وجود الأوزون كما بالمعادلة التالية والعقاقير والكائنات الدقيقة بالأغذية الأدمية أو الحيوانية (العلف) :



الوحدات الأساسية المكونة للجهاز :

يتكون جهاز الفلوروميتر وجهاز الاسبكتروفلوروميتر من الوحدات التالية ،
شكل رقم (٣١-٤) :

١-مصدر الأشعة :

١-١- لمبة زينون (Xenon arc lamb) :

وتعطي أشعة مستمرة ذات طول موجي ٢٥٠-٨٠٠ نانوميتر وأكبر كثافة لها عند ٤٧٠ نانوميتر.

١-٢- لمبة زئبق (Mercury arc lamb) :

وتعطي طيف خطي كثافته مرتفعة عند الأطوال الموجية التالية :
٣٦٥ , ٣٩٨ , ٤٣٦ , ٥٤٦ , ٥٩٧ , ٦٩٦ , ٧٣٤ .

٢-وحدة فصل الأطوال الموجية :

□ في حالة أجهزة الفلوروميتر يستخدم :

مرشح أولي (Primary filter) يسمح بمرور الأطوال الموجية المشتركة في إثارة جزيئات المركب فقط .

مرشح ثانوي (Secondary filter) : يستخدم محزوز لفصل أشعة الإثارة وأشعة الفلورسنس مع لمبة زينون .

٣-خلية وضع العينة (Cell compartment) :

خلايا مستطيلة من الزجاج أو السيليكا توضع بحجرة لها نافذتان إحداهما لدخول الأشعة والأخرى عمودية عليها لخروج أشعة الفلوروسنس والتي تتبعث في جميع الاتجاهات من داخل الجزيء وتري من أي اتجاه لذا فأبسط وضع لمصدر الإثارة يكون عمودي علي الكاشف .

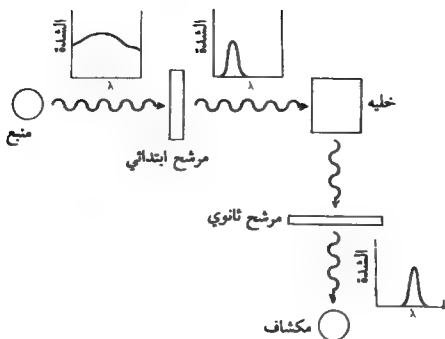
٤-وحدة قياس الأشعة (Detector) :

وهنا تستخدم الخلايا الضوئية المركبة لضعف أشعة الفلوروسنس حيث تقوم بتحويلها إلي تيار كهربى يقاس بالجلفانومتر ويتم تكبيرة لإمكان قياس الإشارات الكهربائية الضعيفة .

٥- وحدة تسجيل النتائج (Recorder unite) :

حيث تعرض النتائج علي لوحة تسجيل (meter) أو علي شاشة ضوئية (Oscilloscope) أو في صورة طيف فلوروسيني ك رسم يأتني ذو بعدين : الطول الموجي (λ) و الكثافة .

وقد يزود جهاز الإسبكتروفوتومتر بحاجز دوار (Rotating shutter) : فوسفورسكوب (Phosphorscope) حيث يعطي فرق في الزمن بين إثارة العينة وبين الوميض الفوسفوروسنس . أو تستخدم طريقة النبض كمصدر للإشعاع فتخرج الأشعة في صورة نبضات م يقاس البريق الفوسفوري لها وهنا توضع الخلية في نيتروجين سائل ويكون منيب العينة هو إيثانول : بنتات : إيثير بترولي بنسبة ٢ : ٥ : ٥ .



شكل رقم (٤-٣١) : رسم تخطيطي للوحدات المكونة لجهاز الإسبكتروفوتوميتر

٨-التشتت أو التبعثر الضوئي (Light scattering) :

عند سقوط شعاع ضوئي (Io) علي محلول عينة تحتوي علي دقائق معلقة (Suspended particles) يلاحظ تبعثر أو تشتت (Scattering) للشعاع في جميع الزوايا نتيجة انعكاس وانكسار الأشعة علي أطح هذه الدقائق وتكون شدة الشعاع الضوئي النافذ متوقفة علي كثافة وجود هذه الدقائق خلال مسار الضوء وحجمها وطول المسار الضوئي بخلية العينة أي أن :

$$\text{Log } I_0 / I = K.L.C.$$

حيث K : ثابت التعكير (Turbidity constant) ويتناسب مع شكل وحجم الدقائق المنتشرة .

C : كمية الدقائق /وحدة الحجم .

L: طول مسار الضوء بخلية العينة .

فعندما تكون أبعاد الدقائق هي قيمة الطول الموجي للضوء الساقط أو أقل يحدث التشتت وهو ما يسمى بتأثير دندال (Dyndall effect) كما في الجزيئات الغروية (١ نانوميتر : ١ ميكروميتر) وهنا تتناسب قوة التشتت عكسيا مع القوة الرابعة للطول الموجي : $I \propto 1/\lambda$ وهذا سبب تشتت الضوء الأزرق بدرجة أكبر من الضوء الأحمر وهو ما يفسر زرقة السماء . وعندما تكون أبعاد الدقائق المنتشرة أكبر من الطول الموجي للضوء الساقط يحدث الاتعكاس .

وقوة التعكير هنا لا تعتمد النفاذية فيها علي كتلة الدقائق /وحدة الحجم أي التركيز ولكن تعتمد علي عدد الدقائق / وحدة الحجم وعليه فعند مقارنة عدة عينات معكرة فيجب وأن تكون لها نفس الحجم والتوزيع ولهذا لا يمكن قياس كثافة دقائق مترسبة من تفاعل ترسيب مباشرة لتأثر حجمها بتركيز المواد المتفاعلة ودرجة الحرارة وأس تركيز أيون الهيدروجين والوقت والسيطرة علي هذه المتغيرات يتم إضافة عوامل لها فاعلية سطحية (Surface activity)

لإستقرارها ومنع تكثفها ونمو دقائقها كالجليسروول و الكسـتـرين والصمغ العربي والجيلاتين .

ولتأثير قوة التعكير بطول الموجة للأشعة الساقطة فهذا يجب وأن يقلل الامتصاص ما أمكن ولهذا يختار الطول الموجي الذي لا يمتص عليه العينة .

وتعتمد فكرة القياس هنا علي :

- تركيز الدقائق .
- حجم وشكل : هندسية الدقائق .
- الطول الموجي للأشعة الساقطة .
- نسبة معامل انكسار الدقائق والوسط المحيط بها .

وتطبيقا لهذا يجري القياس بطريقتين :

١. قياس التعكير (Turbidometry : I_0/I) من خلال قياس شدة الشعاع

الضوئي الساقط (I_0) ثم النافذ (I) :

أي أن قوة التعكير (Turbidity) = (S) =

$$C b K = I_0 / I$$

حيث K : معامل التعكير وتعتمد علي حجم وشكل الدقائق المنتشرة

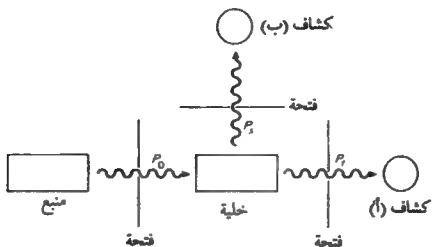
وتستخدم في قياس :

- كمية المواد العالقة بالمياه .
 - كمية الملوحة بالمحاليل الملحية .
 - الضباب (Fog) والضباب الدخاني (Smog) .
 - نشاط التفاعلات الإنزيمية والناجم عن تفاعلاتها محاليل عكرة .
٢. التعقيم التفلوري (Nephelometry) حيث يتم قياس شدة الشعاع الضوئي النافذ والمشتت عند زاوية عمودية حيث كلما انخفضت شدته كلما زادت شدة التبعثر :

وتستخدم في :

- تقدير الأوزان الجزيئية للجزيئات الكبيرة كالبروتينات والنورنيكوتين وحمض الريبونوكليك في اليوريا وقابلية تخثر الدم .

□ تحديد نقطة النهاية في عمليات المعايرة التي يكون ناتج تفاعلها راسب
تقاس درجة عكازته وترجم النتائج من خلال منحني قياسي لتركيزات
متدرجة من المادة المترسبة .
والشكل التالي رقم (٤-٣٢) يبين مكونات الجهاز .



شكل رقم (٤-٣٢) : جهاز قياس العكازة

الباب الخامس

التحليل الطيفي

بالتردد (الرنين) النووي المغناطيسي

التحليل الطيفي بالتردد (الرنين) النووي المغناطيسي (Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy)

وهو أكثر طرق التحليل الطيفي فاعلية في دراسة الظواهر الخاصة بتركيب وديناميكية الجزيئات فتميز الإليكترونات وأنوية الذرات بناء علي بعض صفاتها الاستاتيكية (Static properties) كالكتلة (mass) والشحنة (charge) والتماثل الفراغي (Parity) ومن هنا زادت أهمية هذه التقنية سهولتها في تحديد التركيب الكيميائي للمركبات المختلفة . فالإليكترونات وعدد من أنوية بعض الذرات خاصية العزم المغناطيسي (μ : Magnetic moment) نتيجة حركتها المغزلية (Spinning) حول محورها وهي كمية متجهة لها اتجاه عزم مغناطيسي في الفراغ يعبر عن مستويات الطاقة الخاصة بالحركة المغزلية لهذه الجسيمات وتكون الاحتمالات المختلفة لاتجاه العزم متساوية بجميع الاتجاهات وتكون طاقة هذه الاتجاهات متساوية وتعبّر عن مستوى طاقة مغزلي فردي .

وبوضع هذه الجسيمات بمجال مغناطيسي خارجي فتؤثر علي مستويات الطاقة الفردية الخاصة بالحركة المغزلية فتتقسم لقسمين:

- مستوي يعبر عن الحركة المغزلية الناتج عنها العزم في اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي وطاقته منخفضة بالنسبة لمستوي الطاقة الأصلي وهو المستوي الفضل للجسيم تحت هذه الظروف.
- مستوي يعبر عن الحركة المغزلية الناتج عنها العزم في اتجاه مضاد لاتجاه المغناطيسي الخارجي وطاقته مرتفعة بالنسبة لمستوي الطاقة الأصلي ويزداد الفرق في الطاقة بين هذه المستويات بزيادة شدة المجال المغناطيسي الخارجي.

ونشأة هذين المستويين في وجود المجال المغناطيسي الخارجي يتيح للجسيمات إمكانية امتصاص طاقة الأشعة الكهرومغناطيسية فتنتقل من مستوي طاقة منخفض لآخر مرتفع ويتغير اتجاه الحركة

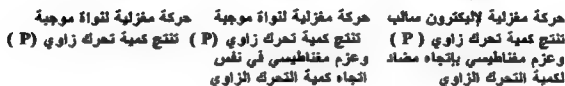
المغزلية للجسم ويمكن الكشف عن إمتصاص الطاقة وتكبيره كطيف خطي يسمى بإشارة الرنين (Resonance signal) . والفرق في الطاقة (ΔE) تحت تأثير مجال مغناطيسي خارجي لبروتونات الذرات يتوقف علي الظروف الإلكترونية المحيطة بالنواة والتي تحدد نوع الرابطة ونوع الذرات الأخرى المرتبطة بالنواة لذا يظهر الجزيء عدة إمتصاصات تعبر عن هذه الظروف . ودراسة طاقة وعدد الإمتصاصات لأنويه نوع واحد من الذرات بالجزيء بوجود مجال مغناطيس خارجي في نطاق أشعة الراديو تسمى بالرنين النووي المغناطيسي .

ونظراً لإنتشار الهيدروجين بالمركبات العضوية فإن أكثر من ٩٠% من أبحاث الرنين النووي المغناطيسي تختص بدراسة البروتونات لذا يسمى بالرنين المغناطيسي للبروتون (Proton magnetic Resonance : PMR)

ويتوقف الفرق في الطاقة تحت تأثير مجال مغناطيسي خارجي للإلكترونات علي نوع المدار الموجودة قبل الإلكترونات والطاقة اللازمة لعملية إنتقال الإلكترونات تكون مساوية لطاقة الأشعة القصيرة (micro wave) ودراسة الإلكترونات بهذه الطريقة تسمى بالرنين الإلكتروني المغناطيسي (Electron Magnetic Resonance : EMR) وهو محدود الاستعمال علي المركبات المحتوية علي إلكترون غير مزدوج بإحدى المدارات كالفوق الحرة والعناصر الإنتقالية .

وحاصل جمع الكميات المتجهة للتحرك الزاوي (Angular momentum) نتيجة الحركة المغزلية للبروتون أو النيوترون يعطي كمية تحرك زاوي كلي لنواة الذرة (P) والذي يرتبط بعزم مغناطيسي (Magnetic moment) نتيجة شحنة النواة ويكون اتجاهه هو اتجاه كمية التحرك الزاوي للشحنة الموجبة للنواة والعكس مع الجسيمات السالبة: والعزم المغناطيسي (μ) = γ (ثابت نسبة المغناطيسية لكل نواة). (P كمية التحرك الزاوي)

(وطاقة هذه الاتجاهات متساوية طالما لا يوجد مجال مغناطيسي خارجي).

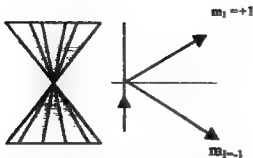


ويتوقف عدد وطاقة مستويات الطاقة للأنوية الموضوعة في مجال مغناطيسي خارجي (اتجاهات العزم المغناطيسي) على الخصائص المغناطيسية للنواة وعلى شدة المجال المغناطيسي الخارجي.

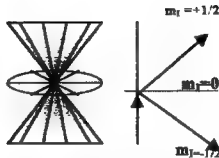
$h \cdot m_l = \pi^2 / (\text{ثابت بلانك}) h - (\text{رقم الكوانتم المغناطيسي}) m_l$
 العزم المغناطيسي $(\mu) \gamma = h \cdot m_l \dots$
 حيث : $m_l = -2, -1, 1, 2$

١ : I هي رقم الكوانتم المغزلي للنواة ويأخذ القيم صفراً ، ١/٢ ، ١ ، ٣/٢ ، ٢ ، فالقيم المحتملة لرقم الكوانتم المغناطيسي (2I+1)
 فإذا كانت I = 1 إذن 1-1 ، 1-1 ، 1-1 = m_i
 أما إذا كانت I = ١/٢ إذن ١/٢ = m_i ، ١/٢ = -١/٢
 وبذلك تكون مستويات الطاقة (عدد الاتجاهات) المسموح بها
 للعزم المغناطيسي بالفراغ والناجمة عن الخواص المغناطيسية يساوي
 أيضاً 1 + 2I فترات الهيدروجين (وكذلك ¹³C ، ¹⁹F ، ³¹P لها رقم كوانتم
 مغزلي I = ١/٢ ولذا تأخذ m_i القيم ١/٢ ، -1/٢
 ويكون عدد الاتجاهات المختلفة للعزم المغناطيسي اثنين
 ١ + ١/٢ = 2+1

ويكون العزم المغناطيسي الناتج لهذين الاتجاهين $(\mu) =$



اتجاهات العزم المغناطيسي الثلاثة وهما
الاحتمالات الثلاثة المسموح بها في نواة ذرة
الهيدروجين (^2H) حيث رقم الكوانتم المغزلي
المغزلي $= 1$ وعليه تكون m_l لهذه
الاتجاهات هي $-1, 0, 1$



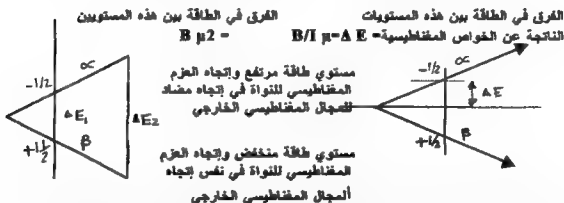
اتجاه العزم المغناطيسي بالنسبة لاتجاه
المجال المغناطيسي الخارجي وهما
الإحتمالين المسموح بها في نواة
ذرة الهيدروجين حيث رقم الكوانتم
 $\frac{1}{2} = m_s$

أما طاقة هذه المستويات أو الإتجاهات والناجئة عن الاتجاهات
المختلفة للعزم المغناطيسي فيمكن حسابها من:

$$B \cdot m_l \mu / I = (E)$$

ففي حالة الأنوية ذات رقم الكوانتم المغزلي $I = \frac{1}{2}$ يكون رقم
الكوانتم المغناطيسي $= \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ وبالتالي تكون طاقة هذه المستويات:

$$-B \cdot \mu / 0.5 / 0.5 = E \quad \text{أو} \quad -B \cdot \mu / 0.5 / 0.5 = E$$



اتجاه العزم المغناطيسي ومستويات الطاقة
تحت تأثير مجال مغناطيسي خارجي لنواة
لها رقم كوانتم مغزلي $= 1$

اتجاه العزم المغناطيسي ومستويات الطاقة
تحت تأثير مجال مغناطيسي خارجي لنواة
لها رقم كوانتم مغزلي $= \frac{1}{2}$

و تتساوى عدد الأنوية (البروتونات) في المستويات - $m=1/2$ or $(1/2)$ حيث تتساوى طاقتها في حالة عدم وجود مغناطيسي خارجي وتختلف في وجوده وهنا تحاول الأنوية توجيه نفسها بحيث يكون اتجاه الغرم المغناطيسي لها في اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي وهنا يشغل المستوي المنخفض في الطاقة (β) أكبر عدد من البروتونات عن مستوى الطاقة (α) $(m = 1/2 -)$. وباستخدام قانون بولتزمان لتوزيع الأنوية يمكن حساب عددها بكلا المستويين :

$$\frac{\text{عدد البروتونات في المستوى } \alpha}{\text{عدد البروتونات في المستوى } \beta} = \frac{e^{-E_{\alpha}}}{e^{-E_{\beta}}} = \frac{e^{-KT/(2B\mu)}}{e^{-KT/E}} = e^{-\frac{KT}{2B\mu} - \frac{KT}{E}}$$

الفرق في الطاقة بين المستويين / ثابت بولتزمان

ويتوقف الاختلاف في الطاقة بين المستويين على العزم المغناطيسي وسقط المجال الخارجي وحيث أن العزم المغناطيسي للنوع الواحد من أنوية الذرات ثابتاً $= 2.79927$ ماجنيتون بالنسبة للبروتون وعليه فإن الفرق في الطاقة بالنسبة للنوع الواحد من الأنوية يتوقف على شدة المجال المغناطيسي الخارجي فزيادته (زيادة الفرق في الطاقة ΔE) تؤدي لزيادة عدد الأنوية بالمستوي بيتا عن ألفا.

امتصاص الأشعة وفقد طاقة الامتصاص (الإسترخاء) :

يختلف طاقة المستوي ألفا عن طاقة المستوي بيتا $(\Delta E = 2B\mu)$ فامتداد الأنوية الموجودة في المستوي بيتا فترتفع لمستوي الطاقة ألفا ينعكس اتجاه عزمها إلى الاتجاه المضاد للمجال المغناطيسي الخارجي وتكون طاقة تردد الأشعة اللازمة لعملية الانتقال $2B\mu = \Delta E = h\nu = E$ والتي تتوقف على العزم المغناطيسي للنواة وعلى شدة المجال المغناطيسي الخارجي . ولكن عادة ما تفقد الطاقة المكتسبة بسرعة في عملية الانتقال لحدوث إسترخاء :

□ إسترخاء بفقد الطاقة لبقية الجزئي : (Spin-Lattice Relaxation) وهو ما يحدث بالسوائل والمحاليل والغازات ويبطئ بالاجسام

الصلابة ويعبر عن كفاءته بالزمن المستغرق في نقل الطاقة من النواة بالمستوى ألفا للمستوي بيتا وكلما قل الوقت زادت كفاءة النقل فيتسع منحني الامتصاص .

□ استرخاء بتأثير الحركات المغزلية للأنوية المجاورة (Spin-spin relaxation) حيث تنتقل الطاقة من نواة المستوى المرتفع ألفا لنواة أخرى بالمستوى المنخفض بيتا وهو ما يحدث بالمواد الصلبة .

تصميم أجهزة الرنين النووي المغناطيسي :

يختلف الجهاز المستخدم في دراسة أنوية عنصر عن العنصر الآخر لأن كل نوع من الأنوية يمتص طاقة الأشعة علي تردد مختلف. وأهميته تكمن في قدرته علي تمييز نوع واحد من أنوية العناصر بالنسبة للظروف المحيطة بالجزء. وهذا يؤدي لامتناس الأنوية علي ترددات مختلفة كالهيدروجين بمجموعة الميثيل أو بمجموعة الميثيلين أو بمجموعة الهيدروكسيل وهنا يحدث لكل نوع امتصاص علي تردد مختلف ، كما أن كثافة الامتناس في كل مجموعة يتناسب مع عدد البروتونات في هذه المجموعة فنحصل علي معلومات عن تركيب الجزيء .

١-المغناطيس: (Magnet) :

يستخدم لفصل مستويات الطاقة المغناطيسية بأنوية ذرات الهيدروجين فتوضع العينة بين قطبي مغناطيس يعطي مجالاً مغناطيسياً متجانساً. وهذا المغناطيس أما دائماً (Permanent) أو مغناطيس كهربائي (Electromagnet) .

٢-وحدة تغير شدة المجال المغناطيس (Magnetic field sweep generator) يؤدي تغير شدة التيار الكهربائي المستمر بملف متصل بمولد كهربائي صغير في مواجهة قطبي مغناطيس إلي تغير شدة المجال

المغناطيسي في منطقة العينة في حدود طفيفة وبالتالي تردد أشعة الراديو المستخدمة :

فجهاز الرنين النووي المغناطيسي ستون ميغا هرتز يستخدم أشعة ترددها ستون ميغا هرتز ويكون شدة مجالها المغناطيسي هو ١٤٠٥١ كيلوجاوس ويعمل على فصل مستويات بحيث تكون ΔE في مدي أشعة الراديو.

وحيث أن أنوية ذرات الهيدروجين المختلفة تمتص الأشعة في مدي تقارب من الطاقة فإنه يتغير شدة المجال المغناطيسي في مدي ضيق يمكن الوصول للطاقة المناسبة لامتصاص البروتونات وبزيادة شدة المجال (زيادة AE) يزداد تردد الأشعة كما أن زيادة شدة المجال تؤدي لفصل جيد الامتصاصات الناتجة من أنوية الجزيئ.

٣- مصدر أشعة الراديو (Radio frequency):

ويستخدم مذبذب أشعة الراديو (R.F. oscillator) ويغذي به سلك مزدوج يلف حول العينة ويسمى بملف الإرسال (Transmitter Coil) عمود على اتجاه المجال المغناطيسي. وتختار وحدة إنتاج الأشعة بناء على تردد الأشعة المطلوب والذي لا يتوقف على شدة المجال المغناطيسي فعند استخدام مغناطيس ١٤,٠٩ كيلو جاوس يكون تردد الأشعة المطلوب هو ٦٠ ميغاهرتز وعند استخدام مغناطيس شدته أكبر تستخدم وحدات إنتاج أشعة ترددها أعلى ومستقطبة وحيدة المستوى.

والأشعة الكهرومغناطيسية (أشعة الراديو) هنا ذات طول موجي كبير جدا ويصعب التحكم في تغيير الطول الموجي هنا لذا نستخدم حزمة ثابتة من أشعة الراديو بينما يغير من شدة المجال المغناطيسي فيحدث الامتصاص عند تساوي AE مع طاقة الأشعة $h\nu = 3\mu 2$ فالطالما أن لكل نواة هيدروجين بالجزيئ AE خاصة به فتحدث الامتصاص للبروتون بالجزيئ يتغير شدة المجال المغناطيسي في وجود حزمة ثابتة ذات تردد مناسب من أشعة الراديو.

٤-وحدة الكشف عن الامتصاص:

يمكن الكشف عنها بملف استقبال من السلك يحيط بالعينة ويكون عمودياً علي ملف الإرسال والمجال المغناطيسي ويتولد فيه فيض كهربى ينتقل للمستقبل حيث يتم تكبيره وتسجيله. فمستوي أقطاب أشعة المصدر المستقطبة وحيدة المستوى (XZ) ويكون ملف الاستقبال في اتجاه المحور (y) والمجال المغناطيسي المستخدم في اتجاه المحور (Z). ويمكن تصور أن الأشعة وحيدة المستوى تتكون من عنصرين من الأشعة المستقطبة الدائرية (يميني ويساري) ففي حالة عدم وجود امتصاص يتساوي العنصرين اليميني واليساري وبذلك لا يكون لها وجود في اتجاه المحور (y) فلا يستقبل المستقبل أي اشارات. وعندما تمتص نواة العينة الأشعة امتصاص لأحد العنصرين وعلية فأضافها هذين العنصرين بعد الامتصاص لهذا العنصر أي أن العينة تربط أشعة المصدر ووحدة القياس ودرجة الربط تتوقف علي عدد البروتونات التي تمتص الاشعة.

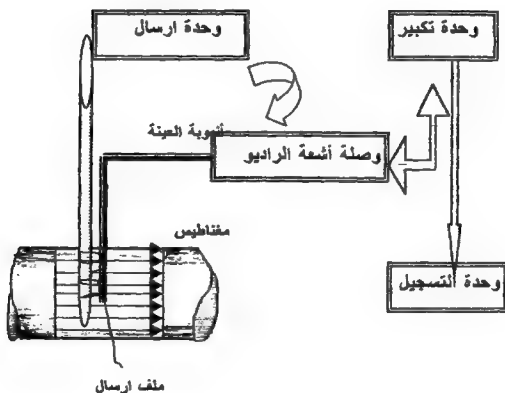
٥-وحدة وضع العينة:

وهي أنابيب زجاجية قطرها الداخلي ٥ ملمتر أو قد تستخدم أنابيب عادية لوضع العينة أو أنابيب مزدوجة لوضع العينة والمادة القياسية. وتتصل الأنبوبة بتربين هوائي بواسطته تدور الأنبوبة حول محورها عدة مئات/د. فيقلل من التأثير الناتج عن عدم التجانس في المجال المغناطيسي الخارجي ، شكل رقم (١-٥) .



شكل رقم (١-٥) : وحدات وضع العينة

ويجب إلا يحتوي المذيب هنا علي هيدروجين في تركيبه لذا يستخدم مع المركبات القطبية رابع كلوريد الكربون ومع المواد الغير قطبية مذيب قطبي يحتوي علي نظير الهيدروجين فيوضع من ٢٠-٣٠ ملليجرام من العينة (أو ٥٠ ميكروليتر) بالأنبوبة ثم يضاف ٠,٥ ملل من المذيب المناسب (بحيث يصل الارتفاع بالأنبوبة إلي ٤ سم) ثم تضاف المادة القياسية والتي غالباً ما تكون تتراميثيل سيلان (Tetramethyl silan)



شكل رقم (٥-٢): يوضح الأجزاء الرئيسية لأجهزة الترددات المغناطيسية للنواة.

الرنين المغناطيسي للبروتون (Proton Magnetic Resonance) :

شرح طيف الرنين المغناطيسي للبروتون والتعرف على تركيب الجزيئات يجب الإلمام بالنقاط التالية :

١- الانتقال الكيميائي (δ : Chemical Shift) :

يوضح الظروف الكيميائية الموجود فيها البروتون بالجزيء كنوع المجموعات الكيميائية الموجود في تركيبها البروتون ($\text{OH}, \text{NH}, \text{CH}, \text{CH}_2, \text{CH}_3$) وتوضح المساحة تحت كل منحنى امتصاص عدد البروتونات في المجموعات المجاورة .

□ فإذا كانت شدة المجال المغناطيسي (B_0) الذي تحس به أنوية ذرات الهيدروجين متساوي فإن الفرق في الطاقة ΔE بين المستويين ألفا وبيتا يكون متساوي لجميع أنوية الهيدروجين بالجزيء ($\Delta E = \mu B_0$) حيث قيمة (μ) ثابتة لكل أنوية الهيدروجين لذا يحدث امتصاص للأنوية عند طول موجي واحد لأشعة الراديو ويظهر منحنى امتصاص واحد .

□ ولكن عندما ترتبط ذرات الأيدروجين بعناصر أخرى بروابط كيميائية تصبح ذرات الأيدروجين في ظروف إلكترونية جديدة تتوقف على نوع الروابط والعنصر والتوزيع الإلكتروني بالجزيء فتمتص البروتونات الأشعة على ترددات مختلفة ويسمى موضع الامتصاصات بالانتقال الكيميائي وقيمه تحدد نوع المجموعة الكيميائية بالجزيء المحتوية على البروتون المسئول عن هذا الامتصاص.

ويرجع لحدوث دوران للسحابة الإلكترونية حول النواة بالمجال المغناطيسي الخارجي (B_0) وينشأ عن حركة دوران الإلكترون تيار مستحث ينتج عنه عزم مغناطيسي مستحث شدته (δB_0) عند النواة وباتجاه مضاد لاتجاه المجال المغناطيسي الخارجي فتتخفف شدة المجال الخارجي عند النواة $\delta B_0 = B_0 - B_{local}$ عن شدة المجال المغناطيسي الخارجي حيث ثابت التغليف (δ : Shielding constant) والمتوقف على الكثافة الإلكترونية حول النواة والمحدد بطبيعة المجاميع المجاورة.

وشدة المجال المغناطيسي المؤثر و المحث للأتوية يختلف باختلاف الكثافة الإلكترونية حول البروتونات بالجزئي وينعكس ذلك في شدة المجال المؤثر علي بروتون لآخر لاختلاف قيمة الفرق في الطاقة $AE = h\nu = (2\mu B_1)$ وبالتالي لاختلاف تردد الأشعة وعليه فاحتواء الجزيء علي بروتونات مختلفة في الكثافة الإلكترونية حولها تختلف قيمة فرق الطاقة لها ويعطي الجزيء عدد من الامتصاصات تمثل عدد الأنواع المختلفة من البروتونات.

٢- قياس الانتقال:

روعي ألا تتوقف قيمة الانتقال علي شدة المجال المغناطيسي بالأجهزة المختلفة حتى لا نحصل علي قيم مختلفة للانتقال الكيميائي لمركب واحد باختلاف أنواع الاجهزة وذلك باستخدام مادة قياسية تحتوي علي نوع واحد من الهيدروجين واعتبار الامتصاص الناتج عنها نقطة البداية ثم تحدد مواقع الامتصاص الخاصة ببروتونات المادة المرغوب دراستها بالنسبة للمادة القياسية ويكون انتقال البروتونات بالجزئي هو الفرق في مواضع الامتصاصات (تردها) وامتصاص المادة القياسية (تتراميثيل سيلان (TMS) لسهولة نوياتها بالمذيبات العضوية درجة غليانها ٢٧°م فيسهل التخلص منها علاوة علي إعطائها امتصاص حاد وكثيف لوجود ١٢ ذرة متماثلة غير فعالة أو تستخدم مادة -٣ تراي إيثيل سيليل - بروبان سلفونيك مع المركبات القطبية المجهزة في الماء المحتوي علي الديوتيريوم) .

فالانتقال الكيميائي (δ) -

تردد أشعة الراديو الممتصة بالبروتون (Vs) - VTMS / تردد أشعة الراديو بالجهاز (Vo)

وتكون قيمة الانتقال الكيميائي لأي بروتون واحدة بغض النظر عن شدة المجال المغناطيسي (١-١٢) وتجري معايرة لضبط الامتصاص الناتج عن المادة القياسية باستخدام تردد معروف لتقدير قيمة الانتقال ويستخدم ورق بياني معاير لتسجيل طيف الامتصاص وهنا يكون المطلوب ضبط امتصاص (TMS) علي صفر انتقال كيميائي وعند إجراء القياس لمادة تضاف كمية صغيرة من المادة القياسية ويصفر الجهاز بحيث يعطي صفر انتقال يرجع لكبر الكثافة الإلكترونية حول بروتوناتها بالمقارنة بمعظم البروتونات

الموجودة في المركبات العضوية الأخرى فيظهر امتصاصها علي تردد أعلي من كل بروتونات المواد العضوية.

وتكون قيمة وحدة الانتقال (δ) بأجهزة الرنين المغناطيسي ٦٠ ميغا هرتز و ٦٠ هيرتز وتكون الامتصاصات مفصولة عن بعضها بمقدار ٦٠ هيرتز وشدة المجال ١,٤ تاسلا بينما بأجهزة الرنين المغناطيسي ٤٠٠ ميغا هرتز تكون قيمة وحدة الانتقال ١٠ هيرتز وتكون الامتصاصات مفصولة عن بعضها بمقدار ١٠٠ هيرتز وشدة المجال ١,٤ تاسلا.

وإذا احتوي الجزيء علي :

□ نوع واحد من البروتونات أعطي امتصاص واحد مميز لنوع البروتون الموجود بالجزيء ويرجع لوجود درجة من التماثل تجعل جميع البروتونات متكافئة فالبروتونات الحادث لها امتصاص علي نفس التردد (نفس قيمة الانتقال الكيميائي) تسمى بالبروتونات المتكافئة في الانتقال الكيميائي أو البروتونات المتكافئة في التردد لإمكانية تبادل مواضعها بالجزيء نتيجة الدوران أو الانعكاس أو الانقلاب أو الدوران والانعكاس بالنسبة لمحور ومستوى ومركز التماثل غير الحقيقي علي الترتيب.

□ أما إذا احتوي الجزيء علي أنواع مختلفة من الهيدروجين فإن طيف الرنين المغناطيسي لها يحتوى علي عدد من الامتصاصات لها قيم مختلفة للانتقال الكيميائي ويكون عدد الامتصاصات ممثل لعدد الأنواع المختلفة من الهيدروجين.

٣- علاقة الانتقال الكيميائي بتركيب الجزيء

تتوقف قيمة الانتقال الكيميائي علي شدة المجال المغناطيسي الذي تحس به الأنوية المختلفة ويتوقف ذلك علي:

٣-١- تأثير الكثافة الإلكترونية:

تتوقف الكثافة الإلكترونية حول البروتون علي :

٣-١-١- درجة كهروسالبية النواة المرتبطة بالهيدروجين فتقلل المجاميع الساحبة الكثافة حول البروتون فتزيد شدة المجال المغناطيسي الخارجي المؤثر عند النواة فتتمتع الأنوية الأشعة علي تردد مرتفع بالنسبة للمادة القياسية فتكون قيمة انتقال الكيميائي كبير (والعكس)

٣-١-٢- زيادة المجاميع الساحبة للإلكترونات تخفض الكثافة الإلكترونية حول البروتون فتزيد قيمة الانتقال الكيميائي .

٣-١-٣- كلما ابتعدت المجاميع الساحبة عن ذرة الهيدروجين انخفض تأثيرها علي سحب الإلكترونات فينخفض الانتقال.

٣-٢- تأثير تباین الخواص المغناطيسية:

فالمرکبات المحتوية علي إلیكترونات بیی بالروابط الزوجية والثلاثية تكون أقل ارتباطاً من مثيلها بالروابط سيجما ويقل الارتباط أكثر بالروابط الزوجية فالثلاثية . فتحت تأثير مجال مغناطيسي خارجي تدور هذه الإلیكترونات محدثة مجالاً مغناطيسياً ثانوياً يؤثر علي قيمة المجال المغناطيسي الخارجي عند الأنوية وقد يكون هذا المجال في اتجاه (فيؤدي لشدة المجال عند النواة كما بالأسيتالدهيد) أو عكس اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي (فيؤدي لخفضه كما الاستيلين) ويوضح الجدول التالي رقم (٥-١) قيمة الانتقال الكيميائي لبعض المركبات العضوية شائعة الاستعمال حيث يمكن استخدام قيم الانتقال الكيميائي في التعرف علي المجموعات الكيميائية المختلفة بالجزيء والتي تتغير قيمتها من مجموعة لأخرى :

□ فترداد بالمرکبات الالیفاتية قيمة الانتقال بالنحو التالي: $CH_2 > CH > CH_3$

ويقع انتقالهم في المدى ٠,٩ و ١,٣ و ١,٥ علي الترتيب.

□ يقع الانتقال بالمرکبات الأوليفينية في المدى ٤٠-٦٠.

□ يقع الانتقال بالمرکبات العطرية في المدى ٧-٩

□ الانتقال الكيميائي لبروتون مجموعات $COOH$, NH_2 , NH , OH يتوقف

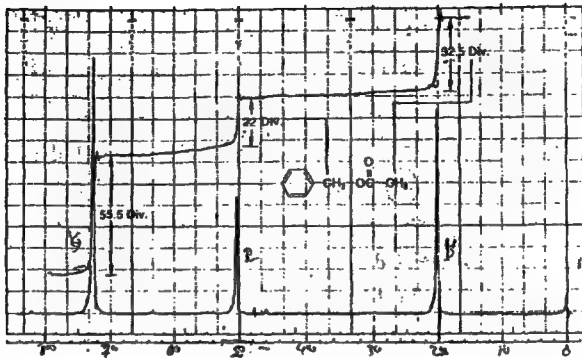
علي درجة الحرارة وطبيعة المذيب والتركيز لقابلية البروتون لتكوين روابط هيدروجينية فيكون الامتصاص الناتج عريض يصعب كشفه.

جدول رقم (٥-١) : قيمة الانتقال الكيميائي لبعض المركبات العضوية الشائعة

T	δ	المركب
٩,٧٨	٠٠,٢٢	C_3H_6 بروبان حلقي
٩,١٢	٠٠,٨٨	CH_3-CH_3 إيثان
٨,٨٤	١,١٦	$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$ داي إيثيل إيثر
٨,٧٨	١,٢٢	CH_3-CH_2-OH إيثانول
٨,٧٥	١,٢٥	$CH_3-COO-CH_2-CH_3$ إيثيل أسيتات
٧,٩٧	٢,٠٣	C_6H_{12} هكسان حلقي
٨,٥٦	١,٤٤	C_3H_6 بروبين
٨,٢٩	١,٧١	$CH=C-CH_3$ بروبين
٨,٢٠	١,٨٠	CH_3-COOH حمض الخليك
٧,٩٠	٢,١٠	$CH_3-CO-CH_3$ الأسيتون
١,٣٧	٨,٦٣	CH_3-CHO أسيتالدهيد
٧,٨٢	٢,١٧	$C_{6H_6}CH_3$ تولون
٧,٨٠	٢,٢٠	CH_3-N-CH_3 أمين ثلاثي الإيثيل
٧,٦٨	٢,٢٢	$CH=CH$ أسيتيلين
٧,٥٨	٢,٤٢	CH_3Cl ميثيل كلوريد
٧,١٢	٢,٨٨	$CH_2=CH_2$ إيثيلين
٦,٩٠	٣,١٠	$CH_2=CH_2$ إيثيلين
٤,٧٠	٥,٣٠	$CH_2=CH_2$ إيثيلين
٤,١٦	٥,٨٤	C_6H_6 بنزين
٢,٧٢	٧,٢٣	C_6H_5CHO بنزaldehid
٠,٠٤	٩,٩٦	

٤-المساحة تحت كل امتصاص :

تمثل الامتصاصات الرئيسية في الرنين النووي المغناطيسي عدد أنواع ذرات الهيدروجين بالجزيء (المجاميع الكيميائية المختلفة) وتناسب المساحة تحت المنحنى لكل امتصاص طردياً مع العدد النسبي لذرات الهيدروجين بكل مجموعة ويتم حساب مساحتها بوحدة تكامل بالجهاز عن طريق خط رأسي طوله يعبر عن العدد النسبي لذرات الهيدروجين بالامتصاص فحلات البنزول تعطي ثلاث امتصاصات مساحتها ٢١, ٣٢, ٥٢ فتكون نسبة ذرات الهيدروجين في هذه الامتصاصات هي ٣, ٢, ٥ وهي تعبر ذرات الهيدروجين بمجموعة الفينيل ومجموعة CH_2 . CH_3 شكل رقم (٥-٣) .



شكل رقم (٥-٣) : طيف الرنين لخلات البنزيل

٥- أزواج الحركات المغزلية للأتوية المتجاورة :
الكثافة الإلكترونية حول نواة الهيدروجين والتوزيع الفراغي لهذه الذرات في الجزيء مسؤولان عن تحديد شكل طيف الامتصاص وعلية فمن المتوقع الحصول على طيف امتصاص للجزيء يحتوي على عدة امتصاص فردية يعبر كل منها عن نوع واحد من البروتونات المتماثلة وتعبير كثافة كل امتصاص عن العدد النسبي لذرات الايدروجين ولكن بمقارنة طيفي فورمات الإيثيل وخلات البنزين شكل رقم (٥-٤) نجد امتصاصين رئيسيين من الثلاثة (لثلاث مجموعات مختلفة من الهيدروجين) بفورمات الايثيل تنقسم داخليا لعدة امتصاصات نتيجة للتأثير المغناطيسي المتبادل بين البروتونات المتجاورة والغير متكافئة : أزواج مغزلي (Spin-spin coupling) ويتم خلال إلكترونيات الروابط بين هذه البروتونات ويقل تأثيره إذا ما ابتعدت البروتونات عن بعضها بأكثر من ثلاث روابط ويتوقف عددها على عدد ذرات الهيدروجين المجاورة .

٦- مصدر الأزواج المغناطيسي :

يوجد نوعين من التأثير المتبادل الحركات المغزلية للبروتونات:

- تأثير مباشر خلال الفراغ : تأثير ثنائي القطب (Dipolar effect) :
- ويظهر بالجزئيات بطيئة الحركة جدا أو بالمحاليل ذات اللزوجة العالية .
- تأثير غير مباشر : أزواج مغزلي وترجع له الانقسامات الحادثة بمحاليل المواد وينتقل من بروتون لآخر خلال الإليكترونات الداخلة في تكوين الروابط بين البروتونات :

* ففي نصف الجزيئ يكون العزم المغناطيس للذرات باتجاه المجال المغناطيسي الخارجي

* وفي النصف الآخر يكون العزم المغناطيسي للذرات في اتجاه عكس اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي .

* وعليه فالذرات الموجودة بمستوى الطاقة المنخفض عزمها في

اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي وتكون متأثرة بالعزم المغناطيسي بذرات النصف الآخر وينقل خلال إليكترونات الرابطة والذي أما أن يكون في اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي فتتوي شدة المجال فيحدث امتصاص علي تردد أعلى أو يكون في اتجاه مضاد لاتجاه المجال المغناطيسي الخارجي فينخفض شدة المجال المغناطيسي الخارجي عند الذرة HA فينقسم الامتصاص HA الامتصاص HA الانقساميين (الامتصاصيين) يتوقف علي عدد البروتونات المجاورة لهذه المجموعة. ويطلق علي الفرق بين هذه الانقسامات ثابت الأزواج (Coupling constant : J) ويقدر بوحدات التردد ولا يتغير قيمته بتغير شدة المجال المغناطيسي الخارجي وبناء علي قيمة الانتقال الكيميائي وثابت الأزواج يقسم طيف الرنين النووي المغناطيسي إلي:

٦-١- طيف الرتبة الأولى :

وهو طيف بسيط إذا كانت قيمة الانتقال الكيميائي بين المجموعتين الحادث بينهما الأزواج كبيرة بحيث ($J/v < 0.1$) ويتبع لقواعد التالية:

٦-١-١- تحدث هذه الانقسامات للتأثير المغناطيسي المتبادل بين الأيونات الغير متكافئة في قيمة الانتقال.


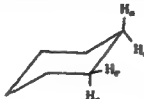









ذرات الهيدروجين بالمجموعة المجاورة أما إذا كانت هناك مجموعة مجاورة فتؤخذ في الاعتبار وكلا على حدة فعلي سبيل المثال المجموعة (Chy-Cha-CHx) يكون تأثير ذرة الهيدروجين x على A هو انقسامها لاربعة أمتصاصات ٦-١-٣-الكثافة النسبية للانقسامات .

٦-١-٤- البروتونات التي لا تتصل عن بعضها بأكثر من ثلاث روابط يكون قيمة ثابت الأزواج كبيرة ونقل قيمته بعد ذلك بحيث تكون أقل من عرض الامتصاص الرئيسي فلا يمكن ملاحظة.

٦-١-٥- لا تظهر عملية ازدواج مغناطيسي في الطيف بين البروتونات المتماثلة المتكافئة مغناطيسيا أي البروتونات التي تحتوي على نفس التردد ويكون لها نفس ثابت الأزواج مع البروتونات في المجموعات المتجاورة. ٦-١-٦- الأتوية التي لها نفس التردد (قيم الانتقال) تكون متساوية في الدورة الزمنية فغالبا ما تكون متكافئة كيميائيا ولكن ليس من الضروري أن تكون متكافئة مغناطيسيا.

فيروتنات مجموعة الميثيل متكافئة مغناطيسيا لدوراتها الحر حول الرابطة الكربونية $CH_3 - C$ كما للبروتونات الثلاثة نفس المتوسط الزمني وبالتالي لهم نفس التردد ويكون ثابت الأزواج متساوي مع البروتونات المجاورة وبالتالي تكون متكافئة مغناطيسيا. ويرمز للبروتونات المتكافئة والغير متكافئة مغناطيسيا بالرمز AA, BB ولمعرفة ما إذا كانت البروتونات المتكافئة كيميائيا متكافئة مغناطيسيا فيجب تحديد ما إذا كانت هذه البروتونات يحدث لها أمتصاص يتساوي مع البروتونات بالمجموعات الأخرى. ويوضح الجدول التالي (٥-١) ثابت الأزواج لبروتونات بعض المواد العضوية

جدول رقم (٥-١) : ثابت الأزواج لبروتونات بعض المواد:

نوع المركب	ثابت الأزواج	نوع المركب	ثابت الأزواج
Type of Compound	J, Hz	Type of Compound	J, Hz
	12-15		(a-e) 8-10 (a-e) 2-3 (e-e) 2-3
	(free rotation) 6-6		(o) 7-9 (m) 2-3 (p) 0-1
	(no exchange) 5		(2-3) 5 (3-4) 8 (2-4) 1.5 (3-5) 1.5 (2-5) 1 (2-6) 0
	0-3		(1-2) 2-3 (1-3) 2-3 (2-3) 2-3 (3-4) 3-4 (2-4) 1-2 (2-5) 1-3
	(cis) 6-14 (trans) 11-18		
	1-3		

ويلاحظ من الجدول ما يلي :

- قد يلاحظ الأزواج المغزلي في البروتونات المفصولة عن بعضها بأكثر من ثلاث روابط زوجية وذلك إذا تضمنت هذه الروابط علي رابطة زوجية أو ثلاثة أو غير كربونية مثل $H-C-N-H$ ، $H-C-O-H$
- يتوقف ثابت الأزواج علي العلاقة الهندسية بين البروتونات فيكون المشابه مخالف (١١-١٨) أكبر من المضاهي (٦-١٤) .
- نواة الهيدروجين ليست الوحيدة المحتوية علي خواص مغناطيسية والمقتصر عليها الأزواج فقط بل أيضا الفلور والفسفور فلهما رقم كوانتم مغزلي $I = \frac{1}{2}$ فعدد الانقسامات بالامتصاص من تأثيرها مشابه لتلك الناتجة عن البروتون ولكن يلاحظ أن ثابت الأزواج يكون كبيراً ويحدث خلال عدة روابط.

- في مركب تراهي فلورو إيثانول يلاحظ امتصاص مجموعة CH_2 فسي أربعة امتصاصات لوجود ٣ ذرات فلور مجاورة ولا يشاهد انقسام من البروتون علي ذرة الأكسجين وذلك لتبادل السريعة مع الوسط.
- يلاحظ أزواج كبير بين الفوسفور ^{31}P والهيدروجين ^1H فالطيف يشير للزوج بينهما بالفوسفيت تراهي ميثيل بحدود ١٢ هرتز خلال ٣ روابط
- البروتونات المرتبطة بذرة غير كربونية تكون أقل ارتباطاً فأقل تعرضاً للتأثير الناتج من المجال المغناطيسي للبروتونات المجاورة لذا فغالبا ما تعطي امتصاص فردي (Singlet) كما أن وجوده مع هذه الذرات يجعل موضع امتصاصه غير ثابت لتغير الكثافة الإلكترونية حوله أو من تأثير المجموعات المرتبطة ويتوقف علي الظروف المحيطة بالمحلل
- معاملة الكحولات النقية ببعض المركبات مثل الأسيتون أو داي ميثيل سلفيد يخفض معدل تبادل البروتون بمجموعة الهيدروكسيل فيحدث أزواج بينهما ويصبح امتصاص مجموعة الهيدروكسيل ثلاثي (Triplet) بالكحولات الأولى وثلاثي (Doublet) بالكحولات الثانية.
- تمتص الفينولات في المدي ٤-٧,٥ أما إذا تكونت بها رابطة هيدروجينية داخلية تنتقل الامتصاص إلي ١٠-١٢ وفي صورة فردية للتبادل السريع في مجموعة الهيدروكسيل.
- الأحماض العضوية والموجودة في صورة ثنائية يحدث بها امتصاص فردي عند ١٠-١٢ ويتأثر بالتركيز وعند وجودها في المذيبات القطبية يحدث تغير لوضع الامتصاص.
- النيتروجين ^{14}N بالمركبات النيتروجينية له رقم مغزلي = ١ فمن المتوقع أن يؤدي لانقسام البروتون المرتبط بالنيتروجين (NH) والبروتونات المجاورة الأخرى إلي ٣ انقسامات ويتوقف ذلك علي التبادل للبروتونات علي النيتروجين فيكون التبادل :
 سريعا: بالأminات الأليفاتية فيظهر امتصاص البروتون المرتبط بالنيتروجين كامتصاص فردي ضعيف لا يتأثر بالنيتروجين أو البروتونات المجاورة .
 متوسط: بالأminات الأليفاتية فيظهر امتصاص البروتون المرتبط بالنيتروجين كامتصاص عرض ولا يحدث انقسام ببروتون علي ذرة الكربون المجاورة .

بطىء :بالبيرولات والاندولات والكرياميت فيظهر امتصاص البروتون المرتبط بالنيتروجين كامتصاص عريض مع حدوث ازواج بين البروتون والبروتونات المجاورة المحتوية عل مجموعة (SH)

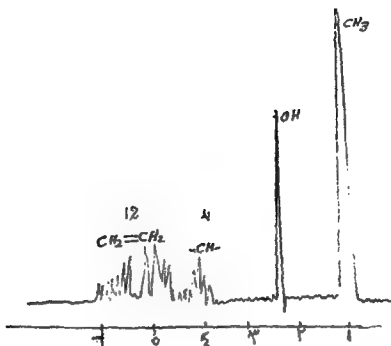
٦-٢- طيف الرتبة الثانية :

عندما تتخفض وتتقارب قيمة الانتقال الكيميائي لقيمة ثابت الازواج ($J/\Delta V < 0.1$) يزداد عدد الانقسامات عن $(n+1)$ ويتغير التماثل في كثافة الامتصاصات كثيرا وصعب استنتاج قيمة الانتقال الكيميائي/ امتصاص رئيسي كذلك ثابت الازواج وتحليل الطيف وتركيب الجزئيات عند فحص الطيف بمفرده لذا يكون ضرورى الاستعانة ببعض تجارب الرنين الأخرى. وبملاحظة طيف ٣-بيوتين - ٢ أول ، شكل (٥-٤) نجد أن عدد الامتصاصات الداخلية أكبر من المتوقع من قواعد الرتبة الأولى :

- فالامتصاص الثنائي عند ١,٢ δ امتصاص مجموعة الميثيل
- أما الامتصاص الفردي عند ٢,٤ δ امتصاص مجموعة الهيدروكسيل.
- الامتصاص الخامس عند ٤,٢ δ فيرجع لامتصاص الهيدروجين بمجموعة الميثيلين - CH - والذي يحدث له ازواج بين مجموعة الميثيل والبروتون في مجموعة (CH=) وهناك ١٢ امتصاص اخري ترجع لمجموعة (CH₂CH) وهنا كان المتوقع أن نجد ٥ امتصاصات (ثلاثي وثلاثي لمجموعتي (CH₂, CH) والسبب أن مجموعة = CH₂ عبارة عن نظام (ABX) فالبروتونات في مجموعة CH₂ لها نفس δ ولذلك يعبر عنها (AB) أما البروتون = CH فله δ مختلف ولذا يأخذ الرمز X.

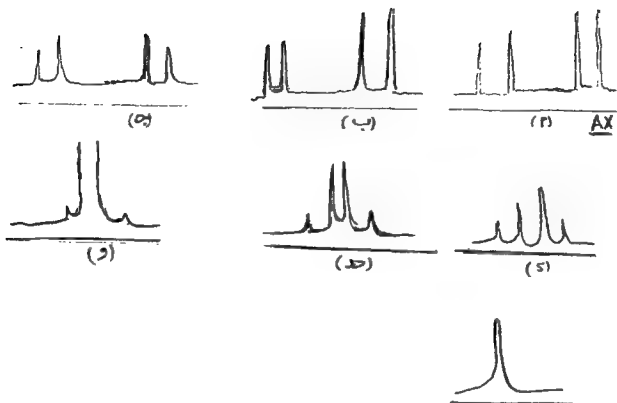
وبالفحص الدقيق نجدها < ١٥ وهذا يعود للنظام ABX والذي يحدث له انقسامات من البروتونات في المجموعة CH-OH المجاورة أي أن النظام بهذه المنطقة يمكن التعبير عنه بالنظام (ABMX) ليشمل البروتونات الأربعة التي يحدث بينها ازواج متبادل أي أنه طيف معقد من الدرجة الثانية.

ولزيادة فهم طبيعة طيف الرتبة الثانية (أي الانتقال من نظام AX (طيف الرتبة الأولى) إلى النظام AB, AH ثم النظام AA' (طيف الرتبة الثانية): فالطيف الذي يمثل النظام AX يتكون من امتصاصين رئيسين ينقسم كل منهما لامتصاصين وتكون الامتصاصات الأربعة (الخطوط) متساوية في الكثافة كما في الشكل رقم (٥-٥):



شكل رقم (٥-٤) : طيف الرنين لمركب ٣-بيوتين-٢-أول

- وبأنخفاض قيمة الانتقال بين X,A تنخفض خطوط الامتصاص الخارجية ويتحول النظام (AX) إلى نظام AM ويعد هذا التغير في كثافة الامتصاصات الداخلية والخارجية الإشارة الأولى بأن الطيف لم يعد طيف من الرتبة الأولى.
- وتبدأ الخطوط الخارجية بتحول الطيف من النظام (AM) إلى النظام (AB) في الإختفاء (طيف د ، هـ) ويشاهد فقط امتصاص واحد في حالة النظام AA (طيف و - ز).
- والطيف الذي يبدأ فيه ظهور خواص الرتبة الثانية (الإختفاء) يمكن تحليله كطيف رتبة أولى .
- ولا يمكن حساب الانتقال الكيميائي بالضبط من مركز الانقسامات لعدم وجود تماثل في خطوط الامتصاص .
- وتفسير الطيف المعقد للرتبة الثانية والذي لا يتبع القاعدة (n+1) هناك بعض الطرق لتحويل النتائج من الدرجة الثانية إلى الدرجة الأولى.
- أجهزة ذات مجال مغناطيسي قوي (٢٢٠-٢٦٠ ميجا هيرتز) :
حيث يتوقف الانتقال الكيميائي على شدة المجال المغناطيسي فنجد انفصال في الامتصاصات الرئيسية لحدوث انتقال في مدي واسع من



شكل رقم (5-5) : طبيعة طيف الرتبة الثانية

الترددات بينما يظل ثابت الأزواج ثابت بدون تغير لأنه لا يتوقف على شدة المجال ويتحول الطيف من الرتبة الثانية ABC إلى الرتبة الاولى AMX.

• إزالة الأزواج المغزلي :

فإن الله تبسيط الطيف وبذلك يحدد الموضع النسبي لبروتونات بالجزء و مصدر الانقسام بكل امتصاص رئيسي فإذا تصورنا مجموعتي بروتونات $(BC, AC)B, A$ فامتصاص كلاهما يظهر بصورة ثنائية نتيجة التأثير المغزلي المتبادل بينها : فاشعاع الذرة (B) بالراديو عند التردد الخاص بها عند المجال المغناطيسي المطابق لامتصاص الذرة فيحدث تغيير في العزم المغناطيسي الخاص (B) من الاتجاه الموازي للاتجاه المضاد للمجال المغناطيسي الخارجي بسرعة فلا تحس به الذرة (A) وعليه فعند تسجيل الامتصاص في منطقة الذرة A يظهر امتصاص فردي لزوال الانقسام الثلاثي الناتج من تأثير الذرة (A)

• استخدام جواهر تَريد من الانتقال الكيميائي :
عند اضافة أحدي الجواهر الكشافاة ذات القدرة علي زيادة قيمة الانتقال
بمحلول مركب طيفه معقد يتم تسعيعها ويكون الطيف الناتج مبسط حيث
يتشابه تأثيرها مع تأثير استخدام مجال مغناطيسي قوي .
• طيف الكربون المناظر :

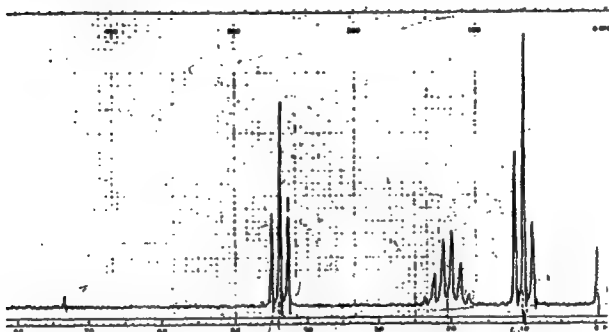
إذا لم تنجح الطرق السابقة في تبسيط الطيف للمركب فيمكن الاستعانة
بإجراء التحليل بالنظر إلي الكربون المناظر ١٣ بدلا من الأيدروجين فمن
المعروف أن الكربون العادي لا يعطي امتصاصات بينما الكربون ١٣
والموجود طبيعياً بنسبة ١.١% يحدث له ترددات مغناطيسية مثله مثل
الأيدروجين إلا أن هذا النوع الخاص بالكربون يتم علي طاقة مختلفة عن تلك
المستعملة في حالة الأيدروجين وبالتالي يضبط الجهاز علي هذه الطاقة وفي
هذه الحالة تظهر عدة امتصاصات تمثل عدد الأنواع المختلفة من الكربون
علماً بأن عمليات الأزواج السابق ذكرها في حالة الأيدروجين لا تحدث في
الكربون ومنها يمكن التوصل للتركيب الكيميائي.

اعتبارات وتطبيقات للتحليل الطيفي بالتردد النووي المغناطيسي :

١- المركبات العضوية المحتوية علي نوع واحد من الأيدروجين فإن كل
منها يعطي امتصاص واحد مميز لكل مركب علي قيمة معينة من (δ) حسب
نوعه (هيدروجين بنزين أو سيكلوهكسان أو إيثان) أما إذا احتوي جزيء
المركب علي أنواع مختلفة من الأيدروجين فإنه يعطي عدداً من
الامتصاصات تماثل عدد الأنواع المختلفة من الأيدروجين .

٢- المركبات التي تعطي طيف من الدرجة الأولى تتبع القاعدة $n + 1$ كما هو
الحال في مركب $C_3H_7NO_2$ فهناك ثلاث امتصاصات عند (δ) ٤,٣, ٢, ١
مما يدل علي وجود ثلاث أنواع من H وبقياس المساحة تحت كل امتصاص
نجد أنها ٣, ٢, ٢ علي الترتيب مما يدل علي وجود مجموعة ميثيل
ومجموعتين ميثيلين بالجزيء والتي تمثل C_3H_7 وبالنظر إلي مجموعة الميثيلين
عند (δ) ٤,٣ نجد أنها مقسمة إلي ثلاثة أقسام بنسبة ١ : ٢ : ١ مما يدل
علي أنها مجاورة لذرة كربون تحمل ذرتين H ($n + 1 = 2 + 1 = 3$) ووقوعها

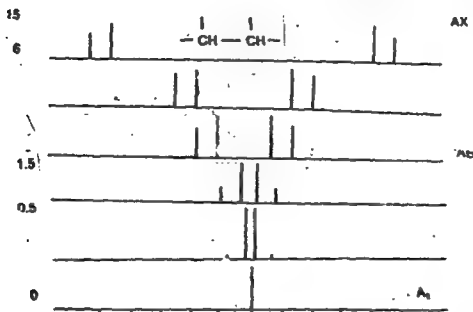
عند ٤.٣ تكل علي أنها متصلة بمجموعة ساحبة للإلكترونات (النيترو) أي أنها في صورة $\text{CH}_2\text{-NO}_2$ أما الامتصاص الأول (٥=١) يمثل ٣ ذرات H لذا يكون يقسم لثلاث انقسامات أي أنها متصلة بكاربون مشبع $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)$ أما الامتصاص الواقع عند ٥.٢ فينقسم إلي ٦ أقسام مما يدل علي وجود ٥ ذرات H مجاورة أي مجموعة ميثيل من جانب ومجموعة ميثيلين من جانب آخر $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ وعليه يكون تركيب الجزيء $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ ، شكل رقم (٥-٦).



شكل رقم (٥-٥) : طيف مركب من الدرجة الأولى ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)

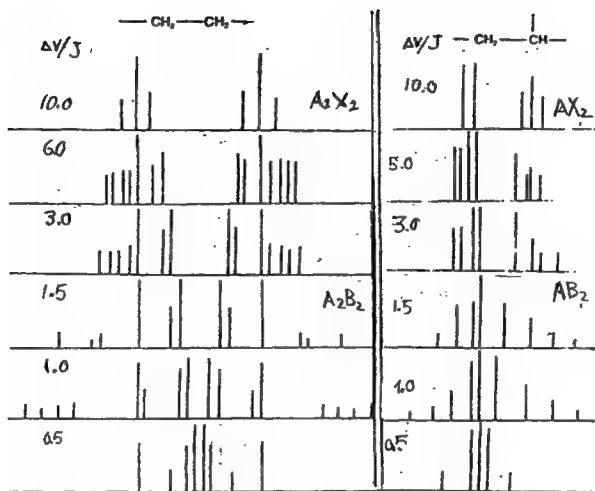
٣- يلاحظ من الطيف السابق أن الفرق في قيمة δ بين الامتصاصات أكبر بكثير من الفرق بين الانقسامات الدقيقة لكل امتصاص (أي الفرق في الانتقال الكيميائي كبير أما في حالة قرب الامتصاصات من فإنه يؤدي لتغير شكل الانقسامات والتي تتراد بقراب الامتصاصات من بعضها حتى إذا أصبح الفرق بينها أقل من ١٠ أضعاف الفرق بين الانقسامات الخاصة بكل امتصاص فإن شكل الامتصاص يتغير وبقلة هذا الفرق في قيمة $(\Delta\delta/J)$ فإن الامتصاصات تصبح معقدة ولا تتبع العلاقة $n+1$ حيث تختفي بعض الانقسامات أو تظهر انقسامات جديدة وهذا ما يعرف بطيف الامتصاص من الدرجة الثانية .

وبوضح هذا الشكل رقم (٦-٥) امتصاص كل منهما منقسم الى قسمين
وبقرب المسافة بينهما يظهر التأثير على شكل الامتصاص الى ان يصبح
امتصاص واحد عند $(\Delta V/J=0)$:



شكل رقم (٦-٥) : تأثير قرب الامتصاصات على شكل انقساماتها.

وللسهولة تقسم الأنواع المختلفة من الهيدروجينات في الجزيء إلى
أقسام يرمز لها بحروف الهجاء (A,B,...X,Y,Z) فإذا كان الاختلاف صغير
جدا توضع في صورة AB وإذا زاد الفرق قليلا أصبح AC ثم AM أما إذا
كان الفرق كبير في قيمة الانتقال الكيميائي فتصبح AX فمثلا إذا احتوى
مركب على ٣ أنواع متقاربة من الأيدروجين فيوضع في قسم ABC إما إذا
احتوي على ثلاثة مجاميع مختلفة نسبيا فيوضع في قسم AMX وإذا وجد
أكثر من ذرة أيدروجين في كل مجموعة فيوضح عددها برقم في يمين أسفل
الحرف فمثلا النوع A_2B يمثل جزئ به ثلاثة ذرات من الأيدروجين اثنين
منهم من نفس النوع والثلاثة مختلفة عنهم أما النوع A_2MX فهو لمركب أو
جزئ من مركب يحتوي على ٤ ذرات أيدروجين اثنين من نفس النوع
واثنين مختلفان عن بعضهما ومختلفان عن الباقي كما في الشكل السابق
كمثال لمجموعة AB وتدرجها إلى مجموعة AX

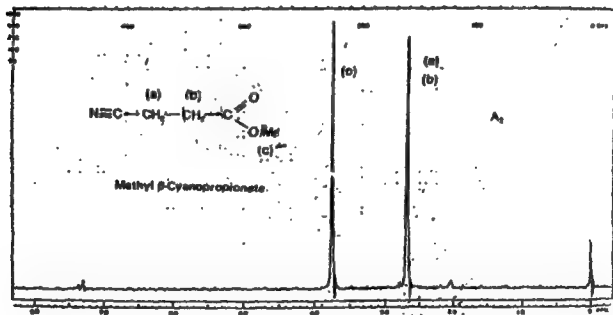
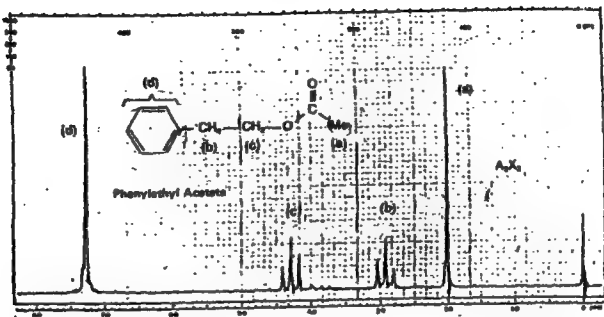


شكل رقم (٧-٥): أمثلة لطيف الرنين من $(AX_2 - AB_2)$, $(A_2X_2A_2B_2)$

أما شكل رقم (٨-٥) فيوضح أمثلة لبعض من المركبات التي بها مجاميع من النوع A_2B_2 , A_2X_2 , A_2B_2 ومن هذه الأمثلة يتضح أن طيف الترددات المغناطيسية قد يستغرق وقت قصير لتفسيره كما هو واضح من المجموعة A_2X_2 أو قد يستلزم عدد من الحسابات والمجهود الذي يصل إلى أسابيع لتفسير بعض الامتصاصات المعقدة.

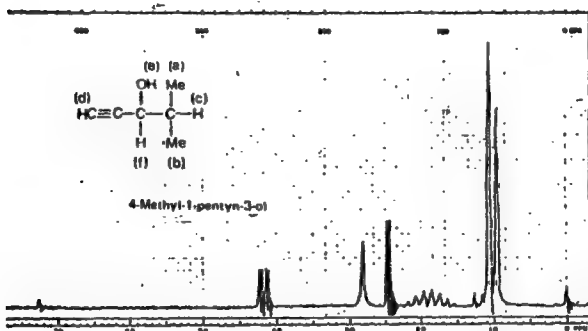
٤- فيحتوي المركب علي مجموعة الليل ($Hb \text{ Allyl}-C=C-Ha$) فقد يوجب انقسام بين الذرتين a, b بالرغم من بعدهم عن بعض بأربعة روابط كيميائية إلا أن ثابت الانقسام بهذا النوع صغير (صفر - ٣ هرتز).

٥- يلاحظ في المركبات المحتوية علي رابطة ثلاثية مثل $Hb-C \equiv C-Ha$ يلاحظ أن هناك انقسام بين نرتي a, bH بالرغم من انفصالهم عن بعض



شكل رقم (٨-٥) : طيف لبعض المركبات المحتوية علي مجاميع A_2B_2 , A_2X_2 , A_2

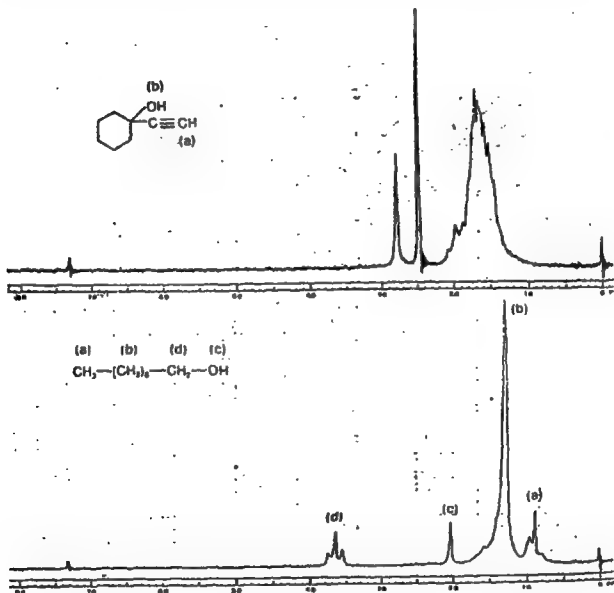
بأربعة روابط كيميائية ويكون أوضح في هذه الحالة عما سبق ذكره في مركبات (Allyl) حيث أن ثابت الانقسام في هذه الحالة (١-٥ هرتز) ويسمى هذا النوع من الانقسام (long range coupling) وفي بعض الحالات يحدث نتيجة التوزيع الفراغي للمجاميع والذرات بالجزء أن بعض المجاميع تبدو متكافئة تماما حيث أنها في الواقع صورة مرآة للمجموعة الأخرى (Diastereomers) كما يتضح من المركب : ٤-ميثيل ١-ينتاين-٣-أول فنجد أن مجموعتي الميثيل في هذا المركب غير متكافئتين فواحدة منهم صورة مرآة للأخرى وبهذا يظهران علي قيم مختلفة من δ كذلك ينقسمان علي الذرة HC كما موضح بشكل (٩-٥)



شكل رقم (٩-٥) : طيف الرنين لمركب ٤-ميثيل ١-ينتاين-٣-أول

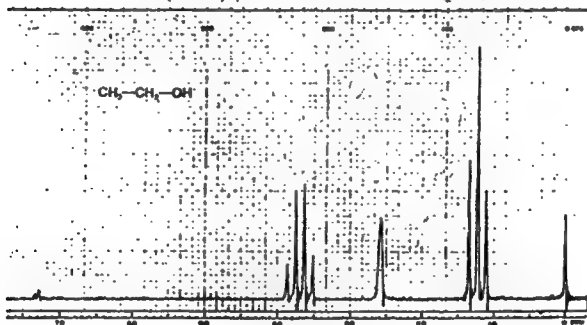
٦- في حالة مشتقات البنزين المحتوية علي مجموعة أو مجموعات ساحبة للإلكترونات أو مجموعات معطية لها فإن الأيدروجين الموجود علي حلقة البنزين يصبح غير متكافئ فيؤدي لظهور الامتصاص الخاص بحلقة البنزين في صورة عدة امتصاصات منقسمة داخليا حسب موضع الاستبدال وفي كلا الحالتين فإن الهيدروجينات الموجودة في الوضع بارأ و أورثو تكون أكثرها تأثيراً بنوع المجاميع الأستبدالية علي الحلقة.

٧- يلاحظ في المركبات العضوية المحتوية على سلسلة طويلة أن مجاميع الميثيلين الوسطية تتشابه في ظروفها الكيميائية أو قيمة δ مما يؤدي لظهورها في صورة امتصاص واحد أو امتصاصات مفلطحة يكون من الصعب تفسيرها بالطرق العادية أما المجاميع في نهاية السلسلة فيسهل التعرف عليها ويسمى هذا النوع من الانقسامات المفلطحة في السلاسل الطويلة بأسم Virtual coupling ، شكل رقم (١٠-٥) .



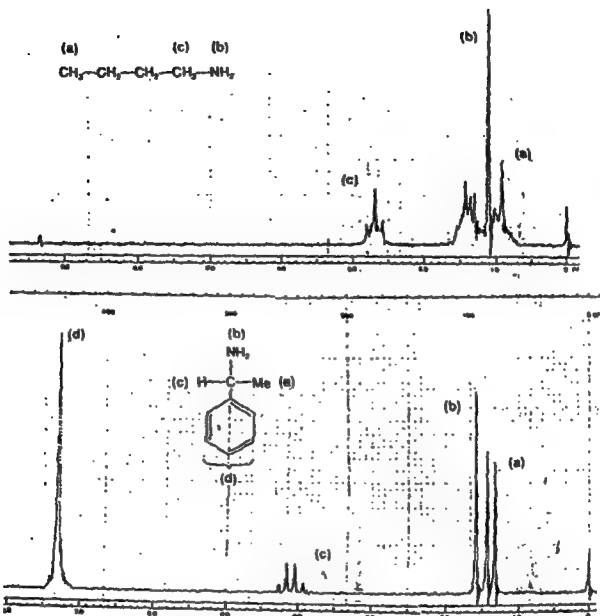
شكل رقم (١٠-٥) : امتصاصات مفلطحة (Broad) كمثال ل Virtual coupling

٨- في المركبات العضوية المحتوية علي مجموعة هيدروكسيل نجد أن الهيدروجين المتصل بالأكسجين سريع الاستبدال كما أنه يرتبط بروابط هيدروجينية مع مجاميع فعالة أخرى وبدرجات متفاوتة وعليه فإن موضع الامتصاص له يتغير حسب ظروف التحليل حيث قد يظهر في أي موضع من قيمة δ حيث يظهر الامتصاص الخاص بذرة H بصورة امتصاص نري بينما مجموعة الميثيلين المجاورة لمجموعة الهيدروكسيل تنقسم إلي انقسامات رباعية متأثرة بمجموعة الميثيل المجاورة لها وإذا كان كحول الإيثيل علي درجة نقاوة عالية فإن ذلك يؤدي لانقسام الامتصاص الخاص بمجموعة الهيدروكسيل لثلاث انقسامات كذلك انقسام الامتصاص الخاص بمجموعة الميثيل المجاورة إلي انقسامات عديدة ، شكل رقم (٥-١١) .



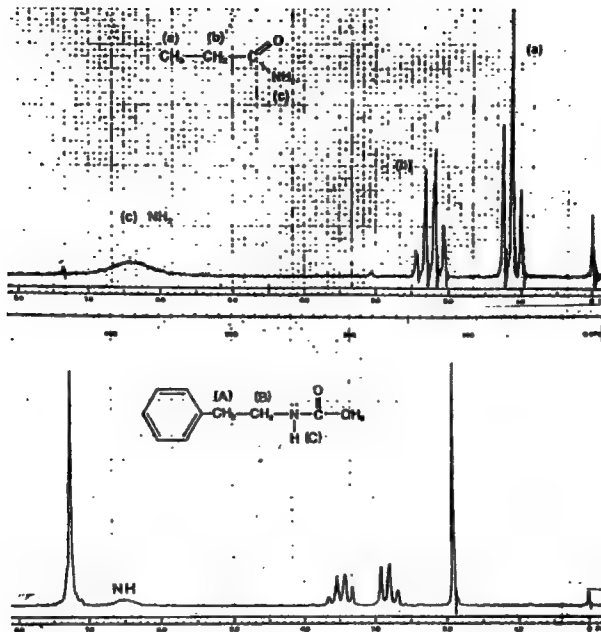
شكل رقم (٥-١١) : طيف الرنين للإيثانول

٩- المركبات العضوية المحتوية علي مجموعة أمين نجد أن الهيدروجين المتصل بالنتروجين يكون سريع الاستبدال فلا يحدث انقسامات للهيدروجينات المجاورة وتظهر مجموعة الأمين في صورة امتصاص غير منقسم وعند إضافة حامض إلي الأمين يتحول إلي ملح أمونيوم ويقف الاستبدال وتظهر الامتصاصات منقسمة تبعا لعدد ذرات الأيدروجين المجاورة شكل (٥-١٢) .



شكل رقم (٥-١٢): طيف الرنين للأيمينات الأليفاتية والعطرية

١٠- أما في حالة وجود مجموعة الأمين في المركب علي صورة أميد فإن سرعة استبدال الهيدروجين تبطئ جدا وبالتالي تؤدي لانقسامات لامتنصاص الذرات المجاورة ولكن نظرا لأن النيتروجين له خواص مغناطيسية فإن الهيدروجين المتصل به مباشرة كما هو الحال في (N-H) يظهر في صورة امتصاص مقلطح، شكل رقم (٥-١٣).



شكل رقم (٥-١٣) : طيف الرنين للأميدات الأليفاتية والأروماتية

ونتيجة دراسة امتصاص الجزئيات في طيف الرنين النووي (N.M.R) يمكن التوصل لمعرفة التركيب الكيميائي للجزئيات وخاصة ما يلي:

- من معرفة قيمة الانتقال الكيميائي يمكن التوصل إلى تحديد نوع الهيدروجين الموجود من حيث الكثافة الإلكترونية المحيطة به وبالتالي طبيعة المجاميع الفعالة الموجودة بالجزئي.

- من مساحة الامتصاص يمكن تحديد الأعداد النسبية لذرات الأندروجين الموجودة.
- من عدد الانقسامات الموجودة في كل امتصاص يمكن التوصل إلى وضع المجموعة الفعالة في الجزيء بالنسبة للمجاميع الأخرى.

تجهيز العينات :

وتجهز العينات بصورة محاليل في مذيبات مخلقة لا تحتوي على مثل رابع كلوريد الكربون أو D_2O ، $\text{Trifluoro Deutrobenzene}$ ، Deutrochloroform ، Acetic Acid ، بإذابتها في المذيب المناسب وتركيز حوالي ١٠% بالوزن وتوضع في أنابيب الجهاز والتي توضع يدورها في الجهاز حيث تلف حول نفسها بحركة دورانية سريعة حتى يتم تعرض جميع الجزيئات الموجودة للمجال المغناطيسي بدرجة واحدة .

الباب السادس

طيف الكتلة

مطياف الكتلة

طيف الكتلة (Mass Spectrometry) ومطياف الكتلة (Mass spectrometer)

يؤدي امتصاص الجزيئات للأشعة فوق البنفسجية إلى حدوث انتقالات إلكترونية من مدارات منخفضة في الطاقة إلى مدارات عالية في الطاقة في نفس الجزيء .

ويؤدي امتصاص الجزيئات للأشعة تحت الحمراء إلى حدوث تغيرات في الحركة الدورانية للجزيئات كذلك في الروابط الكيميائية المكونة للجزيء من حيث طولها أو الزوايا فيها.

• أما إذا تعرض الجزيء إلى مصدر عالي جداً من الطاقة مثل شعاع من الإلكترونات فإن ذلك يؤدي إلى انفصال أحد الإلكترونات من الجزيء فصلاً تاماً ويتحول الجزيء إلى أيون يحمل شحنة موجبة وزنه يساوي وزن الجزيء مطروحاً منه وزن الإلكترون المفقود أي يمثل الوزن الجزيء حيث أن وزن الإلكترون صغير جداً ويمكن إهماله . كما قد تحدث تغيرات أخرى للجزيء بعد تأينه فقد يتكسر إلى أيونات أصغر أو قد يحدث له تغيرات في تركيبه الكيميائي متخذاً بذلك صوراً جديدة له . وهذا ما يحدث في أجهزة طيف الكتلة حيث تتعرض جزيئات المادة إلى شعاع من الإلكترونات تؤدي إلى تأين الجزيء وتكسيده إلى أيونات أصغر وزناً وتحليل هذه الأيونات الناتجة يمكن التوصل إلى التركيب الكيميائي لتلك المادة أي أنه بدراسة طيف الكتلة يمكن الوصول لمعرفة كاملة للتركيب الجزيئي:

- تمييز الأيون الجزيئي (Molecular ion) .
- وتقدير الوزن الجزيئي (Molecular weight: M) .
- والصيغة الجزيئية (Molecular formula) .
- وتحديد التركيب الجزيئي (Molecular structure) .
- كذلك تحليل كتل الأيونات الصغيرة الناتجة عن تكسير الأيون الجزيئي متوقفة على طاقة الروابط (فالروابط الضعيفة أكثر تعرضاً لعملية التكسير عن الروابط القوية) .

ويعد مطياف الكتلة من أعتد الأجهزة الإلكترونية والميكانيكية في تركيبها وتشغيلها رغم بساطة الفكرة المبني عليها تصميم الجهاز والذي يتركب من الأجزاء التالية :

١- وحدة وضع العينات:

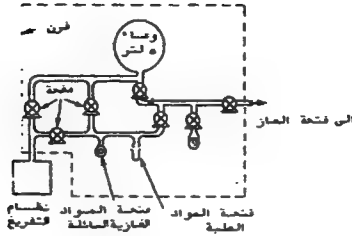
يحتوي الجهاز على أكثر من نظام لإدخال العينات وفي جميع الحالات تحول المواد للصورة الغازية في وعاء خاص سعته ٥ لتر ويكون الضغط به أكثر مرتين عن مثيله في حجرة التأين لضمان انتقال العينة لوعاء التأين حيث يوجد عداد دقيق لقياس الضغط (Micro manometer) بين وحدة وضع العينة ووعاء التأين لتقدير كمية العينة الداخلة لحجرة التأين . ويوجد فتحتين لإدخال العينات ، شكل رقم (٦-١) :

١-١- فتحة إدخال العينات الغازية والسائلة (Gas & Liquid inlet):

تتحقق المواد الغازية بحقنة صغيرة قمر داخل وعاء العينة . أما المواد السائلة فيتم إدخالها بماصة صغيرة (micro pipette) خلال قرص زجاجي متلبد (Sintered glass disc) أو يتم الحقن بمحقن خلال حاجز من المطاط أو السيليكون وبالنسبة للموائ التي درجة غليانها $> 150^{\circ}\text{C}$ فإن كمية مناسبة منها سوف تتحول للصورة البخارية على درجة حرارة الغرفة نتيجة الضغط المنخفض بوعاء العينة . وتسخين وحدة العينة إلى 200°C يزيد من الاستفادة في تقديم المواد القطبية وتتوقف درجة الحرارة على تركيب المادة ودرجة ثباتها حيث تتحلل حرارياً المواد المحتوية على الأكسجين أو النتروجين على درجات حرارة أكثر من 200°C .

١-٢- فتحة إدخال العينات الصلبة (Solid volatilization inlet) :

تدخل مباشرة العينات الصلبة التي درجة انصهارها أقل من درجة الحرارة بوعاء العينة حيث تحمل العينة بأنبوبة شعرية مناسبة الطول لموضع بمسافة عدة ملليمترات خلال مصدر الأيونات بواسطة برروب (probe) ثم تمسخن ليتكون ضغط تجاري مناسب يمكن الكشف عنه بواسطة مؤشر تيار الأيونات أو بظهور الطيف.



شكل رقم (٦-١) : وحدة وضع العينات

٢- حجرة التأين (Ionization chamber)

وتتكون من الأجزاء الموضحة بشكل رقم (٦-٢) فيحقن العينة في الجهاز يتم تحويل لحالتها الغازية من خلال تسخينها تحت تفريغ فسي حدود 10^{-6} ملليمتر زئبق ويدخل أبخرة المادة في حجرة التأين تتعرض الجزيئات لحزمة من الإلكترونات السريعة لها طاقة كبيرة جداً تصل إلى ٨-١٥ إلكترون فولت وحتى ١٦١٤ كيلو كالورى إلكترون فولت وهي تمثل الحد الأدنى اللازم لعملية التأين وانفصال الإلكترون أو أكثر من الجزيء فتتكون أيونات جزيئية (شق حر كاتيوني (Radical cation) يحتوي على رابطة بها إلكترون واحد أو أزول منه إلكترون في مدار لا يدخل في تكوين رابطة كيميائية أو في ذرة غير كربونية (CL, S, N, O) ويحتوي على طاقة عالية لكون الجزيء في مستوى طاقة إلكتروني اهتزازي مرتفع يؤدي لتكسير روابط ضعيفة فتتكون أيونات صغيرة (Fragment ions) أو تؤدي لإعادة

الترتيب في الأيون الجزيء : $M + e \rightarrow M^+ + 2e$

ويجب اختيار مصدر التأين المناسب لكل عينة وأن تكون كفاءته عالية حتى يتسنى لجزء كبير من العينة المتعادلة أن تتأين خاصة إذا كانت معها

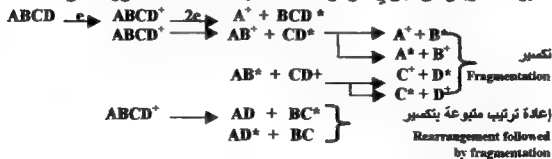
شوائب في العينة الصلبة وقد يلزم لبعض العينات أيونات طاقتها الإلكترونية منخفضة حتى لا تتكسر هذه للأيونات .

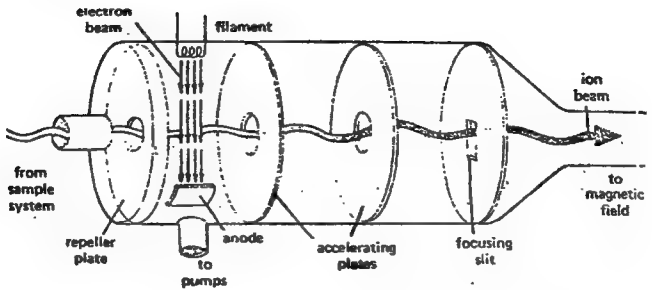
ويقوم مصدر التأين بوظيفتين: تأين الجزيئات دون التفرقة بين كتل الأيونات المختلفة ثم تعجيلها إلى وحدة تحليل الأيونات.

وعموما يكون الناتج بوعاء التأين أيونات موجبة في صورة مخلوط من الأيون الجزيئي المساوي في الوزن الجزيئي للمركب الأصلي لضاعطة وزن الإلكترون بالإضافة لبعض الأيونات الناتجة من التكسير أو من أعاده ترتيب الأيون الجزيئي وأيونات ناتجة عن وجود بعض النظائر في تركيب الجزيئات ويكون وزنها أكبر من الوحدة بوحدة أو أكثر عن الأيونات المحتوية على النظير الآخر وطاقها الحركية متساوية تقريبا لكنها تختلف عن بعضها في شبة الكتلة للشحنة ويتم نقلها ويتم عملية التأين بإحدى الطرق التالية :

٢-١- التأين بالتصادم الإلكتروني: (Electron impact ionization: EI)

حيث يدخل تيار المادة في صورتها الغازية لوحدة التأين المفرغة من الهواء (ضغطها ٠,٠٠٥ تور وحرارتها ٢٠٠-٢٥٠ م) فتتعرض الجزيئات لحزمة إلكترونات طاقتها مرتفعة ٧٠ إلكترون فولت من فتيل (Filament) مسخن كهربيا (حيث يمكن التحكم في عدد الإلكترونات بتغيير درجة حرارة الفتيل أما طاقتها فيتحكم فيها بتغيير فرق الجهد) تتحرك عموديا علي اتجاه سير الجزيئات بفرق الجهد فتأينها بالتصادم الإلكتروني لأيونات موجبة الشحنة تتحرك للأمام بتأثيرها مع الشحنات علي لوحة مشحونة إلكتروناتيكيا خلف الأيونات كطارد لها ثم تزداد سرعتها أكثر بتعرضها لفرق جهد عالي ثم يتم تركيزها في حزمة صغيرة تدخل لوحدة فصل الأيونات. وبفرض جزيء رمز ABCD حيث تمثل هذه الحروف ذرات :





شكل رقم (٦-٢) : حجرة التأين

وقد تتكون أيونات سالبة (لاتحاد الجزيئات المتعادلة مع الإلكترونات) فتمتص على اللوحة المعدنية الموجبة الأولى كذلك قد تتكون أيونات أخري موجبة تحمل شحنتين أو ثلاث لفقد الجزيء اثنين أو ثلاثة إلكترونات (احتمال ضئيل) .

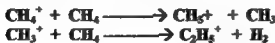
وتكوين الأيونات بالتصادم بالإلكترونني غير مناسبة للجزيئات غير الثابتة فتتكسر لأيونات أصغر وأدق وقد يختفي الأيون الجزيئي كلية وهنا يجب وأن تكون العينة في الحالة البخارية كما أن وجود كمية قليلة من الغازات لعدم التفريغ الكامل يؤدي لتأينها وظهورها بالطيف .

٢-٢- التأين الكهربائي (Electric ionization):

فتتأين الجزيئات عند اقترابها لسطح معدني في مجال كهربائي عالي ^{١٠} فولت/ سم فتسحب الإلكترونات من الجزيئات للقطب الموجب مودية إلي تكوين أيونات جزيئية موجبة مع حدوث عدد قليل جدا من التفسير وقد لا يحدث ومن هنا يمكن تقدير الوزن الجزيئي والرمز الجزيئي والتقدير الكمي وله أهميته في دراسة ظواهر السطوح (Surface phenomena) كالاتصاف أو التفاعلات التي تتم بالسطح (Surface reaction) .

٢-٣- التأين الكيميائي (Chemical ionization):

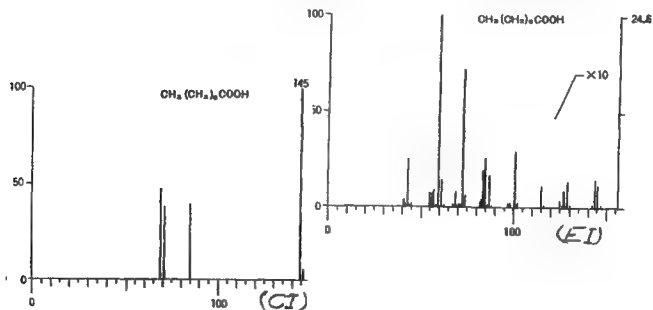
وهنا تصل العينة مع كمية من غاز الميثان عند ضغط واحد تور فيتأين لتعرضه لحزمة إلكترونات ويتكون $CH_4^+ + CH_3^+$ تتفاعل بدورها مع جزيئات الميثان:



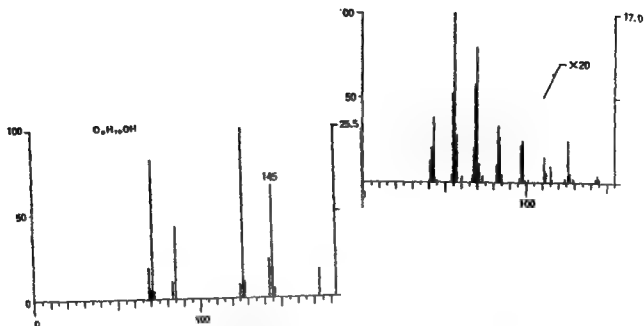
ثم تتفاعل مع جزيئات العينة $R-H$ وتتكون أيونات $R-H_2^+$ فتتفقد الهيدروجين لتعطي أيونات R^+ وبعض الأحيان يظهر الأيون RH_2^+ وكتلته أكبر من كتلة الأيون الجزيئي بواحد ($M+1$) وبذلك يمكن معرفة كتلة الأيون الجزيئي RH_2^+ شكل رقم (٣-٦)



وهي طريقة مناسبة للجزيئات غير الثابتة فلا تتكسر شكل رقم (٤-٦) ويقلل الميثان طاقة الجزيئات فمعظم التفاعلات تتم بين جزيئات المادة وأيونات الميثان التي توجد بتركيز مرتفع بدلا من تأين الجزيئات مباشرة بحزم الألكترونات. ونظرا للتفاعل مع أيونات الميثان ينتج عنه أيونات طاقتها أقل فإن طاقة الأيونات الجزيئية تكون منخفضة.



شكل رقم (٣-٦): طيف الكتلة لحمض Caprylic باستخدام طريقة التأين بالتصادم الإلكتروني (EI) والتأين الكيميائي (I) ويشاهد اختلاف الكثافة مع تشابه الوزن الجزيئي.



شكل رقم (٦-٤): طيف الكتلة للأيونات الجزيئية للكحولات باستخدام طريقة التآين بالتصادم الإليكتروني (Ei) الكيميائي (I) حيث يلاحظ اختلاف الامتصاص والكشف لأيونات OM^+ بها.

وعمليات التآين سواء كانت إلكترونيا أو كيميائيا أو كهربيا تعطي نفس النتيجة من حيث تكوين أيون موجب وزنه يساوي الوزن الجزيئي إلا أن الأيون الناتج يختلف في محتواه من الطاقة حسب طريقة التآين فأيون التآين الإليكتروني (Electron Ionization, E.I) غالبا ما يحتوي على طاقة داخلية أكبر بكثير من مثيله بالطرق الكيميائية أو الكهربائية وهذا يؤدي لتكسير الأيون إلى أيونات أصغر وقد يؤدي إلى اختفاء الأيون الجزيئي تماما في بعض المركبات العضوية وهنا تظهر أهمية التآين الكيميائي أو الكهربائي حيث تعطي غالبا أيون جزيئي ثابت احتمال تكسيره منخفض .

وعموما فإن عملية التآين تعطي أيونات في صورة مخلوط من أيونات بعضها يمثل الأيون الجزيئي والباقي ناتج عمليات تكسيره أو الأيونات الناتجة من التحريض أو التغير في التركيب الكيميائي للأيون الناتج ويكون الناتج هو خليط من أيونات محملة بشحنة موجبة ذات نسب مختلفة من الكتلة للشحنة أي (m/e) .

وتختلف أقسام المركبات العضوية المختلفة في درجات ثبات الأيون الجزيئي لها في بعضها يعطي أيون جزيئي سهل التكسير وبالتالي فإن نسبة

الأيون الجزيء في المخلوط تكون صغيرة أو لا تعطي أيون جزيء والبعض الآخر يعطي أيون جزيء ثابت لا ينكسر بسهولة وبالتالي تكون نسبة الأيون جزيء بمخلوط الأيونات كبيرة ويمكن ترتيب أقسام المركبات العضوية تنازليا حسب نسبة الأيون الجزيئي في مخلوط الأيونات الناتجة كآلاتي :

المركبات الأروماتية > الألكينات المرتبطة > المركبات الحلقية > الكبريتيدات العضوية > الهيدروكربونات الغير متفرعة > الميركابتان > الكيتونات > الأمينات > الأسترات > الإثيرات > الأحماض الكربوكسيلية > الألكانات المتفرعة > الكحولات

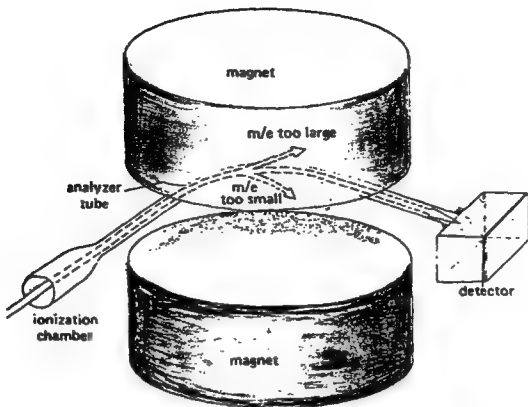
٣- وحدة فصل الأيونات: محلل الكتلة (Mass analyzer) :

ويتم هذا الجزء من جهاز طيف الكتلة تفريد الأيونات حسب كتلتها والشحنة المحملة عليها حيث :

□ يحتاج الأيون إلى 10^{-6} ثانية ليصل لوحدة القياس دون تكسير أما إذا قلت عن ذلك فيحدث تكسير وتتكون أيونات أصغر في وجود رابطة زوجية تؤدي لدرجة عالية من ثبات الأيون الجزيئي كما يتوقف تركيب الأيونات الصغيرة على موضع انقصال الروابط بالجزيء وعلى درجة ثبات هذه الأيونات (أما الروابط الحقيقية فأكثر عرضة للتكسير) وعليه فبنسبة ونوع الأيونات الصغيرة يوضح الطاقة النسبية للروابط وثباتها يعكس قدرتها على استيعاب الشحنات الموجبة والمتوقعة على درجة الاستقطاب أو التشويه الإلكتروني لهذه الأيونات .

□ ويتم فصل الأيونات الناتجة من وعاء التأين على أساس اختلاف نسبة الكتلة (m) / الشحنة (e) وبذا يمكن رصد وتسجيل هذه الأيونات كل على حدة بوحدة التسجيل حيث يوجد العديد من طرق الفصل للأيونات المقاربية في الكتلة والتي تتراوح بين جزء في العشر إلى جزء في ٣٠٠٠ حيث يعبر عن كفاءة الفصل (Resolution : R) بالقدرة على تمييز الكتل المختلفة حيث كفاءة الفصل (R) = كتلة الأيون (M) / الفرق بكتلة أيونين لهما نفس كثافة الطيف (ΔM)

□ وتتوقف كفاءة الفصل على ضبط الجهاز وفتحتي دخول وخروج الأيونات لوحدة الفصل (فالكفاءة دالة لقطر الفتحة) كذلك درجة التجانس في مصدر الأيونات .



شكل رقم (٦-٥) : تحليل الأيونات في المجال المغناطيسي

ويوجد عدة طرق لعملية فصل الأيونات نذكر منها:

٣-١- الفصل باستخدام الإنحراف في مجال مغناطيسي:

يعتمد انحراف الأيونات الموجبة على النسبة (m/e) وبدرجات مختلفة بمجال مغناطيسي حيث تتخذ مساراً دائرياً نتيجة للتوازن بين قوة الطرد المركزي وقوة الجذب المغناطيسية (F_m):

- ففوة الطرد المركزي الناتجة عن المسار الدائري للأيون (F_c) =
- (m) كتلة الأيون . (V^2) مربع سرعته / (r) نصف قطر المسار الدائري
- ففوة الجذب المغناطيسية المركزية (F_m) = شحنة الأيون (e) / سرعته (V)
- وتكون طاقة حركة الأيون (E : Kinetic energy) =
- $e = \frac{1}{2} m V^2$ (شحنة الأيون) v (الجهد المستخدم في التعميل بغرفة التلين)
- سرعة إلكترون هي $V = \frac{M}{Ve^2}$
- وحيث أن قوة الطرد المركزي F_c = قوة الجذب المركزي المغناطيسي F_m
- وبالتعويض عن قيمة السرعة V

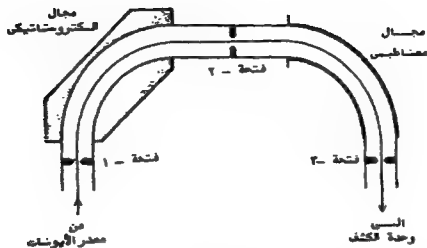
$$m/e = B^2 r^2 / 2V$$

أي أنه عند ثبات الجهد (v) وشدة المجال المغناطيسي والأيونات المختلفة في قيمة (m/v) تأخذ مسار دائري يختلف في قيمة (r) وعليه فالأيونات التي يكون مسارها الدائري مطابقاً مع أنبوبة التحليل تصل لوحدة القياس أما الأيونات الأخرى فيكون مسارها أنبوية التحليل وتتعدل ويتم سحبها من وحدة التحليل وعليه فالمجال المغناطيسي يقوم بعزل الأيونات لحزم تختلف في قيمة (m/e)

واللحصول على الطيف يغير الجهد بمعدل ثابت فتصل الأيونات لوحدة التسجيل بالتتابع الصغيرة فكيرة الكتلة . واستخدام المجال المغناطيسي في الفصل ينتج عنه فصل الأيونات المختلفة عن بعضها بمقدار الوحدة . فالأجهزة المعتمدة على استعمال مجال مغناطيسي قوي تعتمد على أن الأيونات الموجبة تحت تأثير مجال مغناطيسي قوي تتخذ مسارا دائريا فتتحول في صورة منحنى دائرة نصف قطرها يعتمد على كتلة الأيون وشحنة وقوة المجال المغناطيسي وفرق الجهد المستعمل ولهذا تصمم أجهزة طيف الكتلة بحيث يأخذ المجال المغناطيسي شكل نصف دائرة ذات قطر ثابت وبثبيت قوة المجال المغناطيسي وتغير فرق الجهد للأيونات فإنها تخرج من الجهاز على صورة مفردة حسب نسبة الكتلة للشحنة وبالتالي يمكن الحصول على نفس النتيجة بتهيئة فرق الجهد وتغير قوة المجال المغناطيسي .

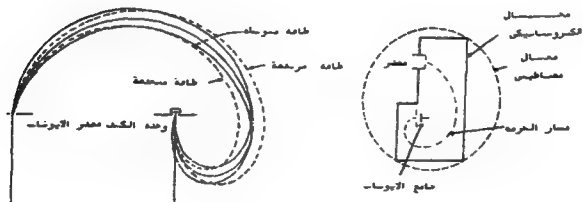
٣-٢- الفصل باستخدام التركيز البؤري المزدوج (Double focusing analyzer) :
فتمر الأيونات الخارجة من وحدة التأين على المجال الكهربائي من الفتحة الأولى فيقوم المجال الكهربائي بفصل الأيونات بناء على طاقتها إلى حزم تتركزها بؤريا (Focusing) قبل فصلها بالمجال المغناطيسي خاصة مع الجزيئات المتباينة في طاقتها الحركية. وعند الفتحة الثانية والتي تعمل كنقطة بداية لفصل الأيونات ذات الطاقة المتساوية بناء على نسبة (m/e) ، شكل رقم (٦-٦) :

٣-٣- الفصل البؤري الدائري (Cycloidal focusing analyzer) :
يستخدم مجال كهربائي عمودي على مجال مغناطيسي فتعرض الأيونات للمجال الكهربائي المغناطيسي في نفس الوقت تأخذ مسارا دائريا ونظرا لخواص التركيز البؤري المزدوج (سرعة + اتجاه) فإن الأيونات



شكل رقم (٦-٦) : الفصل بالتركيز البؤري

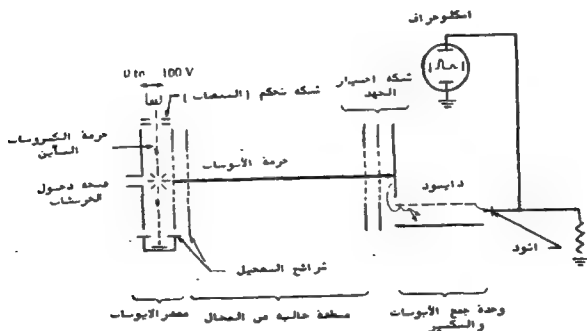
(m/e) والخارجة من وحدة التآين والتي لها طاقة حركة مختلفة أو زوايا اتجاه مختلفة تأخذ مسارات دائرية مختلفة لكنها تصل جميعاً لوحدة القياس ويتغير شدة أحد المجالين فإن الأيونات تصل لوحدة القياس بالتتابع بناء على (m/e) حيث : $k = m/e$ (ثابت) B^2 (شدة المجال المغناطيسي) $V \cdot \pi / (2e)$ (الجهد الكهربائي). وهنا يمكن تقدير الأيونات التي كتلتها ١٠-٢٠٠٠ وكفاءة فصل تصل ١٠٠٠ ، شكل رقم (٦-٧)



شكل رقم (٦-٧) : الفصل البؤري الدائري

٤-٣ وحدات فصل تعتمد علي اختلاف سرعة الأيونات :
تختلف الأيونات في كتلتها ولكن لها نفس طاقة الحركة في سرعتها:
($V^2 m \frac{1}{2} = E$) وبذلك تختلف الأيونات في الوقت المستغرق من وحدة التأين
لوحة القياس.

وهنا يتم قذف الجزيئات بنبضات قصيرة من الإلكترونات لفترة صغيرة بالميكرو ثانية فتسير الأيونات الناتجة بسرعة تعجيله بمجال كهربائي موجود بين قنيتين للتسريع فتصل طاقة حركة الأيونات إلي ٢٧٠٠ إلكترون فولت في مسافة أقل من ٢ سم. ونظراً لأن الأيونات تحتوي علي نفس طاقة الحركة فإن سرعتها تتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي للكتلة وهنا يسمح للأيونات بالانتقال لمنطقة خالية من أي مجال طوله ١ متر فتترب حسب كتلتها فتكون الأيونات صغيرة الكتلة بالمقدمة تليها الأكبر في الكتلة وهكذا وهنا تصطدم بتسلسل كتلتها علي القطب السالب لوحدة القياس ، شكل رقم (٦-٨) وحدة الفصل المعتمدة علي اختلاف سرعة الأيونات.



شكل رقم (٦-٨) : وحدة فصل تعتمد علي اختلاف سرعة الأيونات

ويحسب الوقت المستغرق لقطع مسافة قدرها (L) هي (t) =

$$(1/2V)^{1/2} = (m/e)^{1/2} L = t$$

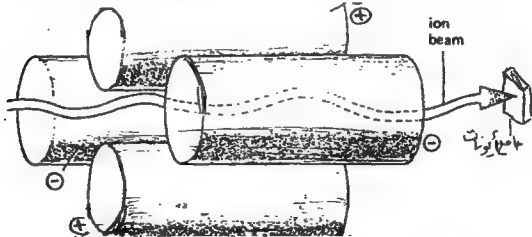
ويتلاءم هذا النوع في دراسة التفاعلات السريعة أو مع المركبات الناتجة من الكروماتوجرافي الغازي حيث يمكن أعاده عمل طيف الكتلة ٢٠٠٠ مرة / ثانية (الطيف الكامل يتكون خلال ٥٠ ميكروثانية).

فإذا كانت مدة حياة الأيون الجزيئي في حدود ١٠ ثانية يحدث تكسير في الجزيء في المنطقة بين حجرة التأين ووحدة الفصل (المنطقة الحالية من المجال المستخدم في الفصل (field free region) ويتكون أيون أصغر وجزيء متعادل $M^+ \rightarrow m^+ + m_1$ حيث أن طاقة M^+ أقل من طاقة الأيونات بحجرة التأين ولذا يملك سلوك مخالف وتظهر في صورة خط ضعيف مفلطح وكتلته ليست رقم صحيح ويطلق عليها الأيونات شبه المستقرة (metastable ion) :

$m^+ = m^* (m^*)^2 / m^+ = m^*$ ويمكن الاستفادة من ظهوره في معرفة طيف الجزيئات.

٣-٥- الفصل بالأكطاب الرباعية :

وذلك بواسطة مجال ناتج عن أربعة أقطاب كهربية ، شكل رقم (٦-٩) : قطبان قطر كل منهما (r) وموضوع- طريقة متماثلة حول مماس دائرة قطرها (ro) بحيث يكون ($r = 1.16 ro$) ثم يوصل كل زوج من هذه القضبان بجهد متساوي ولكن مخالف في الاتجاه وكل جهد يتكون من عنصرين أحدهما تيار مستمر والآخر فولت للتردد السمعي فيظهر نتيجة ذلك بالمنطقة بين هذه الأقطاب جهد متذبذب في صورة قطع زائد (hyper bolic potential) .



شكل رقم (٦-٩) : وحدة الفصل بالأكطاب الرباعية

ونتيجة لذلك تسير الأيونات في خط موازي للأقطاب يحدث لها تنذبب بين الأقطاب وسعة هذه الحركة التذبذبية تتوقف على نسبة (m/e) فيعض الأيونات تمر لنهاية المجال ومنه لوحدة القياس دون الإصطدام بأحد الأقطاب أما الأيونات الأخرى فلها حركة تذبذبية غير مستقرة وتضطلم بأحد الأقطاب ويتغير كل من جهد التيار الكهربى المستمر وجهد التردد السمعى مع ثبات التردد ويتغير البارامترات الكهربائية يمكن إمرار الأيونات المختلفة في قيمة (m/e) كل على حدة بالتتابع.

وقدرة الجهاز على التفرة بين الأيونات القريبة من بعضها في كتلتها و $(Resolution : R)$ التي يمكن حسابها بالمعادلة $R = (m/\Delta m)$ و (m) هي كتلة الأيون و (Δm) هي الفرق في الكتلة بين الأيون والأيون التالي له في الكتلة ولهذا تقسم أجهزة طيف الكتلة إلى نوعين :

النوع الأول : ذو قوة فصل منخفضة وفيه قيمة (R) في حدود ٢٠٠٠ والنوع الثاني : ذو قوة فصل عالية وفيه تصل قيمة (R) إلى ١٠٠٠٠ أو أزيد.

٤- وحدة جمع الأيونات وقياسها :

تخرج الأيونات من فتحة صغيرة بوحدة الفصل إلى وحدة الكشف القياسى بالتتابع حسب النسبة (m/e) بإحدى الطرق : فقد تستقبل الأيونات على سطح معزول (قفص فراداي Faraday cage) بمجرد اصطدام الأيون الموجب بجامع الأيونات فيلتقط منه أحد الإليكترونات ويتكون تيار إليكترونى صغير 10^{-10} - 10^{-11} أمبير في اتجاه الجامع (Collector) يتم تكبيره ، شكل رقم (٦-١٠) .

وتعرض نتائج التحليل في صورة تسجيل كتابى بالأوسيلوجراف (Oscillograph) باستخدام ٣-٥ جلفاتومتر مختلفة في درجة حساسيتها. أو تستخدم لوحة فوتوجرافية (Photographic plate) وتعطى درجة أفضل للقياس الإليكترونى خاصة وأنها تعد جهاز متكامل زمنى (time integrating device) فهي أكثر أجهزة القياس حساسية ويمكن الكشف بها عن كميات صغيرة.

أى أنه بغض النظر عن نوع الجهاز المستخدم في تقرير الأيونات حسب كتلتها وشحنتها فإن الأيونات الخارجة تصل إلى جهاز القياس (Detector) والذي يقوم بقياس تركيز الأيونات الواصلة له على جهاز التسجيل (Recorder)

خصائص الطيف (كمثال التلوين):

١- ظهور الأيون الجزيئي الناتج من فقد إلكترون واحد ($m/e: 92$) وغالبا ما يأخذ الرمز M أو M^+ ويتوقف تركيزه طرديا مع درجة ثباته وقد لا يظهر علي الإطلاق نتيجة تكسيرو.

٢- الأيون الذي يعطي أعلى تركيز يسمى بالأيون الأصل ويأخذ القيمة ١٠٠ وينسب له باقي الأيونات الأخرى كنسبة مئوية أما الأيون الناتج من فقدان المادة للإلكترون واحد فهو الأيون الجزيئي (Molecular Ion)

٣- وجود عدد كبير من الأيونات كتلتها $>$ كتلة الأيون الجزيئي تنتج من تكسيرو أو من إعادة ترتيبها في الأيون لذا فعندها وكثافتها دالة في تركيب.

٤- وجود عدة أيونات كتلتها $<$ كتلة أيون الجزيئي أما بوحدة $(1 + m) = 93$ أو بوحدين $(2+m) = 94$ أو بأربع وحدات $(m+4) = 97$ ويلاحظ أن تركيزها صغير جدا بالنسبة للأيون الجزيئي وترجع ظهورها للنظائر الطبيعية .

٥- قد يظهر أيون ظاهري مؤقت يختلف في سلوكه عن الأيونات الأخرى ويستفاد منه في التعرف علي تركيب المركب.

٦- ظهور أيون كتلته $<$ كتلة الأيون الجزيئي وتركيزه مرتفع ويناهض تركيز الأيون الجزيئي أو أكثر ولا يرجع وجوده للنظائر ولكنه نتيجة عملية التصادم بين الجزيئات أو الأيونات مع انتقال أحد المجاميع الكيميائية للأيون الجزيئي.

٧- معظم الأيونات في الطيف تحمل شحنة موجبة أحادية ولكن قد يحمل بعضها شحنتين أو أكثر ولا يمكن تمييزها إلا بالتحليل الكامل بطيف الكتلة.

معلومات هامة تؤخذ في الاعتبار عند تفسير طيف الكتلة:

١- توجد العناصر الكيميائية طبيعيا في صورة مخاليط من نظائر مختلفة التركيز حسب نفس العنصر فالهيدروجين وزنة الذري ١ ويكون مختلط مع هيدروجين وزنة الذري ٢ بنسبة ٠,٠١٦%. وهذا يفسر أن الأوزان الذرية للعنصر لا تمثل الرقم الصحيح وذلك لوجود النظائر المشقة ويوضح الجدول التالي الأوزان لبعض العناصر المنتشرة في المركبات العضوية.

جدول (٦-١): الأوزان الذرية لبعض عناصر المركبات العضوية.

العنصر	الوزن الذري	التظاير الذرية	الكثافة
Hydrogen	1.00797	^1H	1.00783
		^2H	2.01410
Carbon	12.01115	^{12}C	12.00000
		^{13}C	13.00336
Nitrogen	14.0067	^{14}N	14.0031
		^{15}N	15.0001
Oxygen	15.9994	^{16}O	15.9949
Fluorine	18.9984	^{18}O	17.9992
Phosphorus	30.974		
Sulfur	32.064	^{32}S	31.9721
		^{33}S	32.9715
		^{34}S	33.9679
Chlorine	35.453	^{35}Cl	34.9689
		^{37}Cl	36.9659
Bromine	79.909	^{79}Br	78.9183
		^{81}Br	80.9163

وعلي ذلك يلاحظ من طيف الكثلة ظهور أيونات وزنها يكون أعلي من الوزن الجزيئي بما يساوي ١ أو ٢ وحدة وزنة وهذا راجع إلي النظائر الذرية للعناصر المكونة للجزيء.

٢- نجد أن الأيون الجزيئي محمل بطاقة عالية وتختلف درجة ثباته حسب تركيبة الكيميائي فإذا ظل هذا الأيون كما هو لفترة تزيد عن ١٠^{-١٠} ثانية فإنه يصل إلي الجهاز الخاص بتحليل الأيونات دون أن يحدث له تكسير لأيونات أصغر في الكثلة أما إذا كان عمر الأيون الجزيئي أقل من ١٠^{-١٠} ثانية فإنه غالباً ما ينكسر إلي أيونات أصغر تسمى (Fragment Ions) ومن هذه الأيونات يمكن التوصل إلي معلومات كثيرة عن التركيب الكيميائي للمادة أما إذا كان

عمر الأيون الجزيئي في حدود 10^{-10} ثانية فأنها لا تنكسر في جهاز التأين وإنما تنكسر أثناء مرورها من جهاز التأين إلى جهاز تحليل الأيونات وتعطي أيونات أصغر وزناً تختلف عن الأيونات المتكونة في جهاز التأين حيث تحتوي على طاقة أقل بكثير فتسلك مسلكاً مخالفاً عنها وتظهر على صورة أشكال مقلطحة وفي العادة تظهر بكتلة ذات رقم غير صحيح ولا تظهر إلا في أجهزة طيف الكتلة المغناطيسية وتفيد هذه الأيونات في التعرف على التركيب الكيميائي .

تقدير الوزن الجزيئي من طيف الكتلة:

في بعض الحالات يقدّر الوزن الجزيئي للمادة من طيف الكتلة باعتبار أن الأيون ذو أعلى كتلة يمثل الأيون الجزيئي مع إهمال الأيونات الناتجة من النظائر الثقيلة والتي تكون نسبتها ضئيلة جداً وبافتراض أن الأيون الجزيئي لا ينكسر بدرجة كبيرة .

ومن الملاحظات الهامة التي يجب مراعاتها عند تقدير الوزن الجزيئي المركبات العضوية المحتوية على عدد زوجي من ذرات النيتروجين أو التي لا تحتوي على نيتروجين بالمرّة فإن وزنها الجزيئي يكون رقم زوجي دائماً أما المركبات المحتوية على عدد فردي من ذرات النيتروجين فإن وزنها الجزيئي رقم فردي دائماً (نظرية النتروجين) .

وأجهزة طيف الكتلة ذات قوة الفصل العالية تحدد الوزن الجزيئي لخمسة رقم عشري وهذا يفيد في حالة بعض المركبات المتشابهة في الوزن الجزيئي فيساوي ٦٠ للمركبات C_3H_6O & $C_2H_5N_2$ & $C_3H_4O_2$ & CH_4NO_2 حيث تختلف عن بعضها في الأرقام العشرية من الثاني إلى الخامس (60.05754 & 60.06884 & 60.02112 & 60.03242) أما في الأجهزة ضعيفة الفصل فيمكن تقدير الرمز الجزيئي من طيف الكتلة بدراسة الأيونات الخاصة بالنظائر الذرية الثقيلة في المركب فالإيثان وزنه الجزيئي ٣٠ ولكن يظهر أيون آخر عند الكتلة ٣١ نتيجة دخول عنصر الكربون ١٣ بنسبة ٢.٢% لوجود ذرتين كربون بالجزيء وعلى ذلك فإن الأيون الجزيئي لغاز الإيثان يظهر عند $(M+)$ ٣٠ مع ظهور أيون آخر عند $(M+1)$ ٣١ بنسبة ٢.٢٦% من تركيز الأيون الجزيئي عند ٣٠ أما احتمال وجود ذرتين من الكربون ١٣ في نفس الجزيئي $(M+2)$ فاحتمال ضئيل .

ويمكن حساب نسبة الأيون $(M+1)$ والأيون $(M+2)$ منسوبة للأيون $(M+1)$ من المعادلات الآتية:

% $(M+1) = 1.1 \times \text{عدد ذرات الكربون} + 0.016 \times \text{عدد ذرات الأيدروجين} + 0.38 \times \text{عدد ذرات النيتروجين}$.

% $(M+2) = (1.1 \times \text{عدد ذرات الكربون}) + 2 + (0.016 \times \text{عدد ذرات الأيدروجين}) + 0.2 \times \text{عدد ذرات الأكسجين}$

وبالتالي يمكن التفرقة بسهولة بين المادتين والجدول التالي (٦-٢) يفرق بين أول أكسيد الكربون والنيتروجين والأيثلين والتي تشترك جميعها في الوزن الجزيئي = ٢٨ من خلال الاعتماد على نسبة الأيونات.

جدول (٦-٢): نسبة الأيونات الجزيئية لأول أكسيد الكربون والنيتروجين والأيثلين.

Relative Intensities			Compound
M	M+1	M+2	
100	1.12	0.2	CO
100	0.76	0.0	N ₂
100	2.23	0.01	C ₂ H ₄

ونجد أنه بأكبر حجم الجزيئي تزداد أهمية الأيونات $(M+1)$. $(M+2)$ للاستعانة بها في تحديد الرمز الجزيئي للمركب حيث يوضح الجدول (٦-٣) نسبة هذه الأيونات في تركيبات مختلفة من المركبات العضوية.

جدول رقم (٦-١٣): الأوزان الجزيئية لبعض المركبات العضوية ونسبة النظائر الثقيلة لها.

MW	M + 1	M + 2	MW	M + 1	M + 2
16			46		
CH ₄	1.15		NO ₂	0.46	0.40
17			CH ₃ O ₂	1.19	0.40
NH ₃	0.43		C ₂ H ₅ O	2.70	0.22
18			47		
H ₂ O	0.07	0.20	CH ₃ NO	1.58	0.21
26			48		
C ₂ H ₆	2.19	0.01	CH ₃ O ₂	1.22	0.40
27			52		
CH ₃ N	1.48		C ₂ H ₄	4.39	0.07
28			53		
N ₂	0.76		C ₂ H ₃ N	3.67	0.05
CO	1.12		54		
C ₂ H ₄	2.23	0.01	C ₂ H ₄	4.42	0.07
29			55		
CH ₃ N	1.51		C ₂ H ₃ N	3.70	0.05
30			56		
CH ₃ O	1.15	0.20	C ₂ H ₄ N ₂	2.99	0.03
C ₂ H ₆	2.26	0.01	C ₂ H ₅ O	3.35	0.24
31			C ₂ H ₄	4.45	0.08
CH ₃ N	1.54		57		
32			C ₂ H ₃ N	3.74	0.05
O ₂	0.08	0.40	58		
N ₂ H ₄	0.83		C ₂ H ₃ O ₂	2.27	0.42
41			C ₂ H ₄ N ₂	3.02	0.03
C ₂ H ₃ N	2.59	0.02	C ₂ H ₅ O	3.38	0.24
42			C ₂ H ₄	4.48	0.08
CH ₃ N ₂	1.88	0.01	59		
C ₂ H ₅ O	2.23	0.21	C ₂ H ₃ NO	2.66	0.22
C ₂ H ₄	3.34	0.04	C ₂ H ₄ N	3.77	0.05
43			60		
C ₂ H ₃ N	2.62	0.02	C ₂ H ₃ O ₂	2.30	0.04
44			C ₂ H ₄ N ₂	3.05	0.03
N ₂ O	0.80	0.20	C ₂ H ₅ O	3.41	0.24
CO ₂	1.16	0.40	61		
C ₂ H ₅ O	2.26	0.21	CH ₃ NO ₂	1.59	0.41
C ₂ H ₄	3.37	0.04	C ₂ H ₃ NO	2.69	0.22
45			62		
CH ₃ NO	1.55	0.21	CH ₃ O ₂	1.23	0.60
C ₂ H ₃ N	2.66	0.02	C ₂ H ₅ O ₂	2.34	0.42

تابع جدول رقم (٦-٣) :

64					
Cl_4O_2	1.26	0.60	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	5.54	0.32
66			C_8H_{10}	6.64	0.19
C_3H_4	5.50	0.12	83		
67			$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}$	5.93	0.15
$\text{C}_6\text{H}_2\text{N}$	4.78	0.07	84		
68			$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$	4.47	0.48
$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	4.43	0.28	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2$	5.21	0.11
C_5H_6	5.53	0.12	$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$	5.57	0.33
69			C_5H_{11}	6.68	0.19
$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$	4.82	0.07	85		
70			$\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$	4.86	0.29
$\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_2$	3.35	0.44	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}$	5.96	0.15
$\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2$	4.10	0.07	86		
$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$	4.46	0.28	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	4.50	0.48
C_5H_{10}	5.56	0.13	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2$	5.25	0.11
71			$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	5.60	0.33
$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$	4.85	0.09	C_6H_{10}	6.71	0.19
72			87		
$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$	3.38	0.44	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	3.78	0.45
$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$	4.13	0.07	$\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$	4.89	0.30
$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$	4.49	0.28	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$	5.99	0.15
C_5H_{11}	5.60	0.13	88		
73			$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	4.53	0.48
$\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}$	3.77	0.25	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2$	5.28	0.11
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$	4.88	0.10	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}$	5.63	0.33
74			89		
$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$	3.42	0.44	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	3.81	0.46
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2$	4.17	0.07	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$	4.92	0.30
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	4.52	0.28	90		
75			$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	3.46	0.44
$\text{C}_5\text{H}_2\text{NO}_2$	2.70	0.43	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$	4.20	0.27
$\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}$	3.81	0.25	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$	4.56	0.48
76			91		
$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$	2.94	0.62	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	2.74	0.63
$\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2\text{O}$	3.09	0.24	$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O}$	3.49	0.25
$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$	3.45	0.44	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	3.85	0.46
77			92		
$\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$	2.73	0.43	$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$	3.49	0.64

وفي حالة احتواء المادة على عناصر أخرى بخلاف N, O, C, H كوجود عناصر الكلور أو البروم فإن ذلك يؤدي إلى زيادة كبيرة في الأيونات (M+2) كما تظهر أيونات أخرى (M+4) ، (M+6) تبعاً لنوع وعدد ذرات الهالوجين في الجزيء.

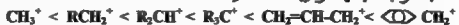
كما أن دخول عنصر الكبريت في تركيب المادة يؤدي إلى ظهور أيونات عند (M+2) بنسبة ٤.٤% لكل ذرة كبريت في الجزيء.

وأيضاً فإن دخول عنصر السيليكون يعطي أيونات عند (M+1) بنسبة ٥.١% وعند (M+2) بنسبة ٣.٣٥% لكل ذرة سيليكون بالجزيء.

وبالإضافة إلى إمكانية تعيين الرمز الجزيئي للمركب من طيف الكتلة فإن دراسة الأيونات الأخرى الناتجة عن تكسير أو أعاده ترتيب الأيون الجزيئي يمكن التوصل منها إلى عديد من المعلومات عن التركيب الكيميائي للمادة تحت الدراسة.

ميكانيكية عملية تكسير الأيونات :

نجد أن عملية تأين الجزيئات ينتج عنها الأيون الجزيئي وذلك بفقد الجزيئي لإلكترون واحد (أيون يحتوي على عدد فردي من الإلكترونات فجميع المركبات العضوية تحتوي على عدد زوجي) وبالتالي فإن الأيون الجزيئي هو شق كاتيوني (Radical Cation) يحتوي هذا الأيون على طاقة داخلية عالية تؤدي إلى تكسيره لأيونات أصغر وزناً وأكثر ثباتاً ذات عدد زوجي من الإلكترونات : أيون كاربونيوم (Carbonium Ion) . أما إذا فقد الأيون الجزيئي مجموعة متعادلة أصبح الأيون للناتج محتوي على عدد فردي من الإلكترونات كالأيون الجزيئي . ويسلك الأيون الموجب الناتج سلوك أيونات الكاربونيوم من حيث مدي ثباته ويمكن ترتيب أيونات الكاربونيوم حسب درجة ثباتها ترتيباً تصاعدياً:



أي أن أيون الكاربونيوم المتصل بحلقة بنزين مباشرة أكثر ثباتاً من أيون الميثيل وبمعنى آخر أن عمر أو طول مدة بقاءه أكبر بكثير من الثاني. وعلى ذلك فعملية تكسير الأيون الجزيئي أو إعادة توزيعه داخلياً تؤدي إلى أيونات

أخري أكثر ثباتاً منه فالأيون الجزيئي يفقده لأصول حرره (Free Radical) أو لجزئ متعادل يتخلص من قيمة كبيرة من طاقة الداخلية ويصبح أكثر ثباتاً.

ويلاحظ عند تفسير طيف الكتلة :

- الهيدروجينات المكونة المشبعة ذات السلاسل الطويلة تعطي أيون جزيئي واضح وبزيادة تشعب السلسلة تقل كثافة الأيون الجزيئي وقد يختلف تماماً كما في حالة مركب (٢، ٢، ٤ - تراي ميثيل بنتان) ويلاحظ وجود أيونات بكتلة (٤٣، ٢٩) في حالة البيوتان وبكتلة (٨٥، ٧١، ٥٧، ٤٣، ٢٩) في حالة الأوكتان كما يلاحظ وجود أيونات تربية أيضاً بكل مجموعة من الأيونات السابقة فمثلاً عند الأيون ٢٩ لكل من البيوتان والأوكتان توجد أيونات كتلتها (٢٨، ٢٧، ٢٦). والسلاسل الكربونية الغير متفرعة تعطي أيون جزيئي (كاربونيوم أول) عند تكسره يعطي أيونات أصغر تكون من نفس النوع ومن هنا لا يوجد استفادة كبيرة من عملية للتكسير وهذا يفسر ظهور الأيون الجزيئي في المركبات المشبعة غير المتفرعة أما في حالة السلاسل الكربونية المتفرعة فإنه عند تكسر الأيون الجزيئي يعطي أيون كاربونيوم ثاني أو ثالث أكثر ثباتاً وهذا يفسر إعطائها لجزيئ ضعيف التركيز عند المقارنة بالمركبات ذات سلاسل المستقيمة ويلاحظ في الأيدروجينات المكونة المشبعة ذات التركيب الحلقي وجود الأيون بتركيز عالي نسبياً.

- الهيدروجينات المكونة غير المشبعة تعطي أيون جزيئي واضح وظهور أيون كتلته ٤١ (Allyl carbonium Ion) وفي حالة وجود الرابطة الزوجية في تركيب حلقي فإن الأيون الجزيئي يظهر بكثافة أعلا عن المركبات غير الحلقية وتظهر أيونات تمثل التفاعل العكس لدليلز أندر لوجود رابطة زوجية في حلقة سداسية .

- تتشابه المركبات الألكاين مع مركبات اللكين من حيث تأينها حيث تعطي أيون جزيئي واضح كذلك تعطي أيون عند الكتلة ٣٩.

• تتميز المركبات العطرية بأن الأيون الجزيئي شديد الكثافة وفي حالة وجود سلسلة جانبية علي حلقة البنزين تعطي أيون آخر علي الثبات عند كتلة ٩١ أما وجود مجموعتين الألكيل علي الحلقة يعطي أيون آخر كتلته ١٠٥ أما في حالة وجود سلسلة كربونية طويلة (٣) ذرات أو أكثر) علي الحلقة فيظهر أيون آخر كتلته ٩٢. ولا يمكن التفرقة بين المشابهات الموضعية علي الحلقة حيث أنها تعطي نفس طيف الكتلة .

• تعطي الكحولات أيون جزيئي ضعيف جدا أو غير موجود كما في الكحولات المحتوية علي ذرات كربون أما الكحولات البنزينية أو العطرية فتعطي أيون جزيئي واضح أما الفينولات فتتميز بفقدان لجزيئي CO بسهولة كتلته ٢٨

• تتشابه الأثيرات مع الكحولات إلا أنها تعطي أيون جزيئي أكثر نسبيا في التركيز كما تعطي مجموعة من الأيونات عند (٣١ ، ٤٥ ، ٥٩ ، ٧٣) ولا تعطي مركبات الأسيتال أيون جزيئي بالمرّة.

• تعطي الألهيدات أيون جزيئي قد يكون ضعيف ولكن يمكن التعرف بسهولة علي الألهيد من طيف الكتلة نتيجة فقدان الألهيد لذرة هيدروجين أو مجموعة الألكيل المتصلة مباشرة بمجموعة الألهيد أما الألهيدات العطرية فتعطي أيون جزيئي شديد التركيز وأيون آخر ناتج عن فقد ذرة هيدروجين الألهيد وآخر ناتج عند فقد المجموعة CHO .

• تعطي الكيتونات أيون جزيئي واضح وتتشابه مع الألهيدات في طريقة تفسيرها حيث تفقد أحد المجاميع المتصلة بالكيتون وغالبا تكون الأكبر حجما وقد يحدث إعادة ترتيب للجزيء إذا وجدت سلسلة بها علي ذرات كربون أو أكثر.

• تعطي الأسترات أيون جزيئي ضعيف وأهم نواتج التكسير انفصال مجموعة الكوكسيد تاركة أيون موجب ($R\ CO^+$) أو انفصال مجموعة الألكيل تاركة أيون آخر ($R\ OC=O$) وفي حالة إسترات الميثيل تعطي أيون جزيئي ضعيف جداً حيث يختفي في الكحولات الأكبر من كحول البيوتيل وبالإضافة إلي الأيونات السابقة فقد تظهر أيونات من الإسترات بتركيب ($RCOOH_2^+$) بأوزان (٦١ ، ٧٥ ، ٨٩ ، .. الخ).

• تعطي الأحماض العضوية أيون جزيئي ضعيف وأهم نواتج التكسير فقد مجموعة (OH^-) أو مجموعة ($COOH^-$) كما قد تتفصل مجموعة الألكيل من الحامض معطية الأيون ($COOH$) (بكتلته ٤٥ وهو من أهم مميزات وجود مجموعة كربوكسيل بالجزيئ . وفي الأحماض العطرية يظهر الأيون الجزيئ بوضوح ومن نواتج التكسير المميزة ظهور الأيون ($C_6H_5CO^+$) بكتلة ١٠٥ والأيون ($C_6H_5^+$) وفي حالة وجود مجموعة CH_3^- في الوضع أورثو لمجموعة الكربوكسيل فإن الحامض يفقد جزيئ ماء ويعطي أيون كتلته (M-18) .

• من المركبات النيتروجينية نجد أن الأمينات غير العطرية تعطي أيون جزيئ ضعيف جداً وقد لا يظهر في بعض الحالات وفي الأمينات الأولى يظهر أيون مميز عند الكتلة ٣٠ ($CH_2=NH_2$) بخلاف الأيون الجزيئ أما مركبات الأمين الثانية والثالثة فتعطي أيون مميز آخر عند ٥٨ للأمين الثاني ، ٨٦ للأمين الثالث أما مركبات النيتروجين الحلقية المشبعة أو العطرية فأنها تعطي أيون جزيئ واضح يزداد تركيزه بزيادة عدم التشبع .

• ونجد أن إلي الاميدات تعطي أيون جزيئ واضح مع وجود أيون بكتلة ٤٤ ($NH_2-C=O$) يدل علي وجود أميد أول وما هو جدير بالذكر عدم إعطاء النتريلات لأيون جزيئ حيث تفقد ذرة هيدروجين واحدة بسهولة معطية أيون كتلته (M-1) وتركيبه

أما المركبات العطرية فتعطي أيون جزيئي عالي التركيز مع انفصال مجموعة السيانيد معطية أيون كتلته (M-26) وكذلك يلاحظ انفصال جزيئي (M-27) ولا تعطي مركبات النيترو المشبعة أيون جزيئي أما مركبات النيترو العطرية فتعطي أيون جزيئي واضح مع إعطاء بعض أيونات (NO⁺ NO₂⁺) .

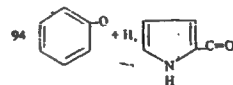
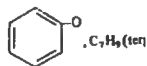
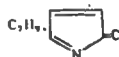
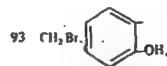
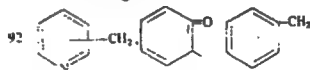
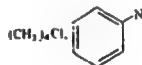
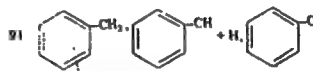
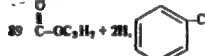
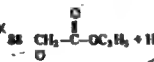
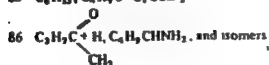
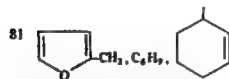
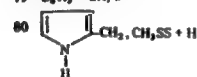
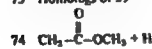
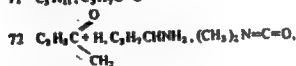
• المركبات الكبريتية (Thiols) تفقد جزيئي (H₂S) معطية أيون كتلته (M-34) أما الأثيرات الكبريتية (Thioethers) تتشابه مع الأثيرات إلا أنها تعطي أيون جزيئي أكثر وضوح.

• تتميز المركبات الألوغينية بظهور أيون جزيئي بدرجة كبيرة في مشتقات اليود ثم ثقل في الدرجة مركبات البروم ثم الكلور أما مركبات الفلور فتعطي أيون جزيئي ضعيف ومن أهم طرق تكسيدها هي فقدتها لذرة هالوجين من المركب معطية أيون كتلته تساوي الوزن الجزيئي مطروح منه الوزن الذري للهالوجين المفقود وفي المركبات العطرية يزداد تركيز الأيون الجزيئي ويجب الأخذ في الاعتبار النظائر الذرية الثقيلة لعنصري الكلور والبروم عند تفسير طيف الكتلة للمركبات الهالوجينية حيث يلاحظ وجود أيونات بكتله (M+2, M+4, M+6) وهذا لا يلاحظ مع مركبات اليود والفلور حيث لا توجد لها نظائر ثقيلة بدرجة محسوسة.

ويوضح الجدول رقم (٦-٤) أمثلة لكتلة الأيونات الناتجة من عمليات التكسير وكذلك أوزان بعض المجاميع التي قد تتفصل من الأيون الجزيئي أثناء عملية تكسيده.

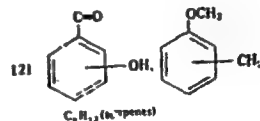
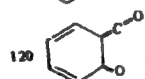
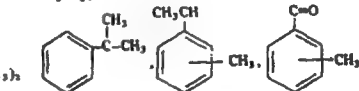
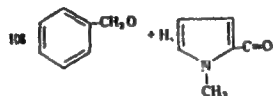
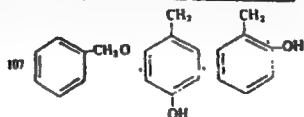
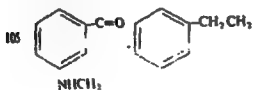
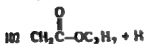
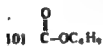
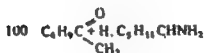
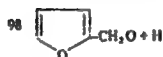
جدول (٤-٦): كتلة بعض الأيونات الشائعة في طيف الكتلة.

الأيون	الكتلة m/e	الأيون	الكتلة m/e
--------	------------	--------	------------



تابع جدول (٦-٤): كتلة بعض الأيونات الشائعة في طيف الكتلة.

الأيون	الكتلة m/e	الأيون	الكتلة m/e
--------	------------	--------	------------



C_8H_{13} (m.pentyl)

جدول رقم (٦-٥) : كتلة بعض المجاميع المتعادلة المحتمل انفصالها
من المركبات أثناء تأينها.

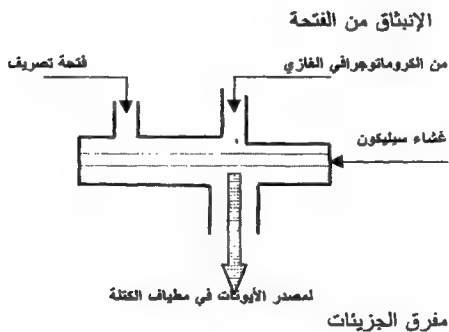
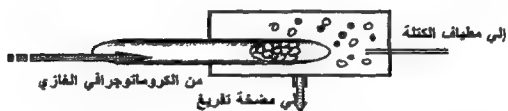
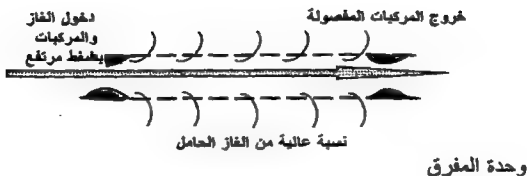
الشق المنفصل	وزن جزيئي	الشق المنفصل	وزن جزيئي
Molecular Ion Minus	Fragment Lost	Molecular Ion Minus	Fragment Lost
1	H	252	C_6H_4, C_3N_3
15	CH_3	53	C_4H_5
17	HO	54	$CH_2=CH-CH=CH_2$
18	H_2O	55	$CH_2=CHCHCH_3$
19	F	56	$CH_2=CHCH_2CH_3, CH_3CH=CHCH_3, 2CO$
20	HF	57	C_4H_7
26	$C\equiv CH, CN$	58	$-NCS, (NO + CO), CH_3COCH_3$
27	$CH_2=CH, HCN$		
28	$CH_2=CH_2, CO, (HCN + H)$		
29	CH_3CH_2, CHO	59	$CH_3OC(=O)CH_2CNH_2, \triangle$
30	NH_2CH_2, CH_2O, NO	60	C_3H_7OH
31	$-OCH_3, -CH_2OH, CH_3NH_2$		
32	CH_2OH, S		
33	$HS, (-CH_3 \text{ and } H_2O)$	61	CH_3CH_2S, \triangle
34	H_2S	62	$(H_2S \text{ and } CH_2=CH_2)$
35	Cl	63	$-CH_2CH_2Cl$
36	$HCl, 2H_2O$	64	C_2H_4, S_2, SO_2
37	$H_2Cl \text{ (or } HCl + H)$		
38	C_2H_5, C_3N, F_2		
39	C_2H_5, HC_3N	68	$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$
40	CH_3OH	69	CF_3, C_3H_6
41	$CH_2=CHCH_3$	71	C_3H_{11}
43	$CH_2=CHCH_2, CH_2=C(CH_3)-CH_2, NCO, NCNH_2$	73	$CH_3CH_2OC(=O)CH_3$
43	$C_2H_5, CH_3C(=O)CH_2=CH-O_2, [CH_3 \text{ and } CH_2=CH_2], HCN$	74	C_4H_9OH
44	$CH_2=CHOH, CO_2, N_2O, CO_2H_2, NHCH_2CH_3$	75	C_4H_9
45	$CH_3CHOH, CH_3CH_2O, CO_2H, CH_3CH_2NH_2$	76	C_4H_8, CS_2
46	$[H_2O \text{ and } CH_2=CH_2], CH_3CH_2OH, 2H_2O$	77	C_4H_8, CS_2H
47	CH_3S	78	C_4H_8, CS_2H_2, C_4H_8N
48	CH_3SH, SO_2	79	Br, C_4H_9N
49	$-CH_2Cl$	80	HBr
51	$-CHF_2$	85	$-CClF_2$
		100	$CF_2=CF_2$
		119	CF_3-CF_3
		122	C_4H_8COOH
		127	I
		126	H

الكروماتوجرافي الغازي - مطياف الكتلة:

(Gas-Chromatography - Mas Spectrometer) :

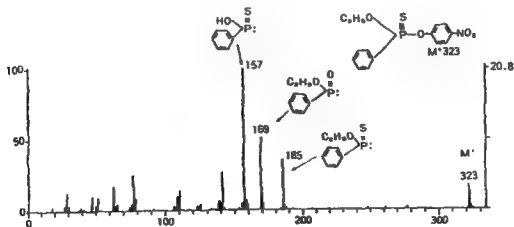
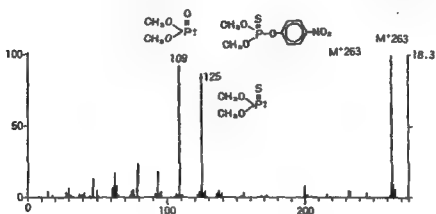
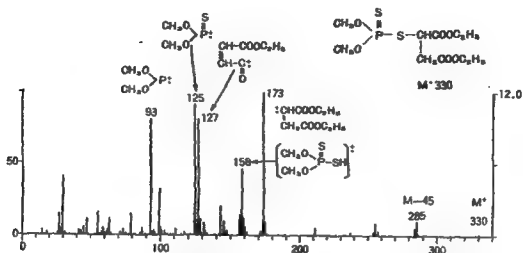
يمكن تشغيل جهاز الكروماتوجرافي الغازي مع مطياف الكتلة معا (GC-MS) كجهاز واحد من خلال تنظيم تصميمه فـجـهـاز الكروماتوجرافي الغازي أنسب وسيلة لفصل المركبات عن بعضها وقياس تركيزاتها كل علي حدة وبمستوي حساسية ودقة عالي كما سيتضح في الباب اللاحق بينما مطياف الكتلة وسيلة للتعرف علي تركيب المواد وبصمتها معا وعليه يمكن الإستفادة من ميزاتها معا. والكروماتوجرافي الغازي يعمل علي ضغط ٧٦٠ تور بينما مطياف الكتلة يعمل علي ١٠^{-٥} - ١٠^{-٦} تور ومن هنا يجب خفض ضغط الغاز الحامل للضغط المناسب بمطياف الكتلة كذلك إزالة هذا الغاز الحامل عند نقطة اتصالهما معا بحيث يسمح للمواد المفصولة فقط بدخول المطياف باستعمال مفرق مخلوط الغاز والمركب المفصول (Effluent splitter) والمعتمد علي انخفاض وزن الغاز كثيرا عن المركبات التي يحملها ومن هنا يمكن إزالته بمضخة تفرغ خلال حجرة التدفق (Effusion chamber) والمحتوية علي حاجز به فتحات تسمح بمرور جزيئات الغاز دون المركبات المفصولة والمحمولة معه. أو بالإنبثاق السريع من فتحة الدخول وبسرعة فوق سرعة الصوت خلال فتحة صغيرة جداً أو باستخدام فاصل للجزيئات كما يعتمد علي الاختلاف الكبير في درجة النفاذية خلال طبقة سيليكون كما موضح بالشكل رقم (٦-١١) .

وفيما يلي أهم نتائج تطبيقات الكروماتوجرافي الغازي مع مطياف الكتلة في التعرف علي بعض السموم والملوثات البيئية من خلال استعراض طيف الكتلة لهذه السموم

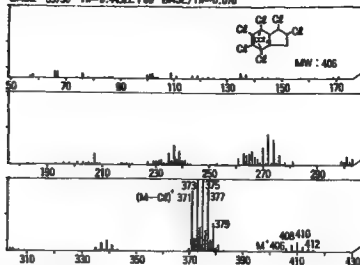


شكل رقم (٦-١١) : الكروماتوجرافي الغازي-مطياف الكتلة

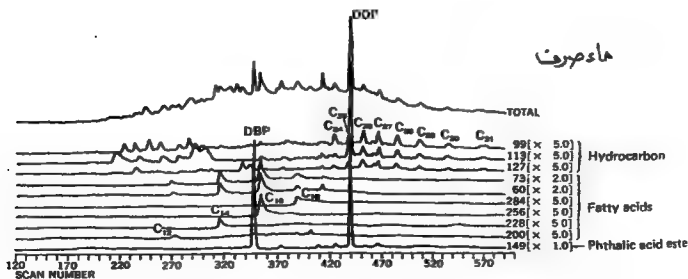
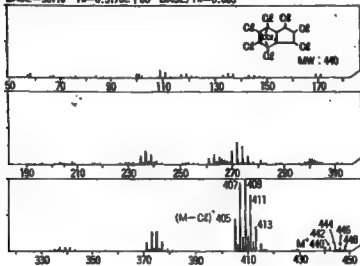
شكل رقم (٦-١٢): طيف الكتلة لمبيد الملاثيون والميثيل پاراثيون والكلوردان و EPN من خلال التأين بالتصادم الألكتروني



SCAN#61 RTIME=7.0
BASE=33790 TR=0.465E+05 BASE/TR=0.075



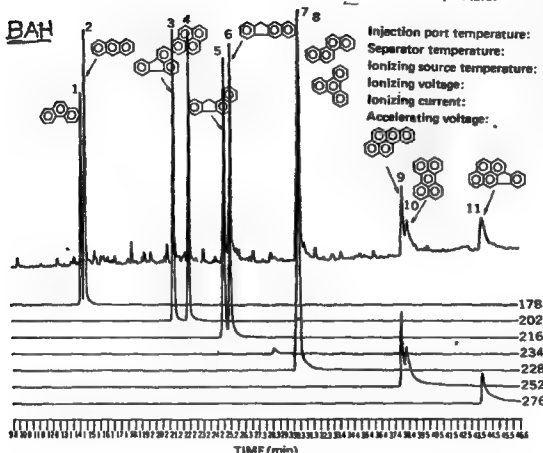
SCAN# 61 RTIME=7.0
BASE=30110 TR=0.3176E+06 BASE/TR=0.095



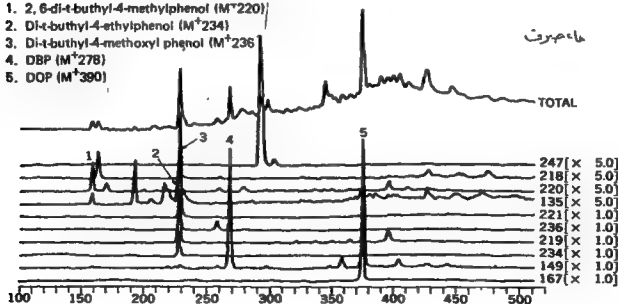
BAH

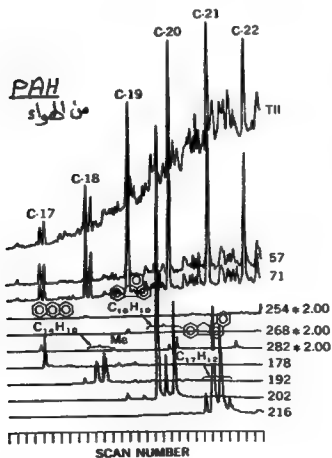
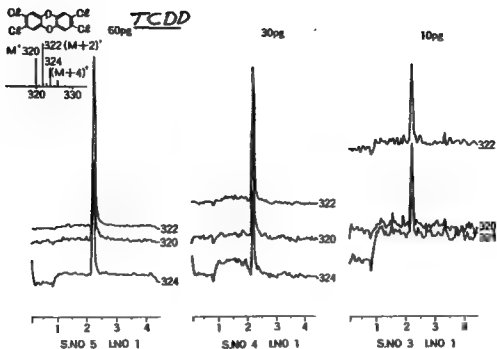
Analytical conditions

Column: SE-30, 25m x 0.3 mm
 Column temperature: 100°C – 270°C (4°C/min)
 Injection port temperature: 270°C
 Separator temperature: 300°C
 Ionizing source temperature: 250°C
 Ionizing voltage: 20eV
 Ionizing current: 60μA
 Accelerating voltage: 3.5 kV



1. 2, 6-di-t-butyl-4-methylphenol (M^+220)
2. Di-t-butyl-4-ethylphenol (M^+234)
3. Di-t-butyl-4-methoxy phenol (M^+236)
4. DBP (M^+278)
5. DOP (M^+390)





الباب السابع

الكروماتوجرافى الغازى

الكروماتوجرافى الغازى والغازى السائل

(Gas Chromatography : GC & Gas liquid Chromatography : GLC)

يعد الكروماتوجرافى الغازى من اذق وأسرع وأبسط وأهم طرق التحليل الأساسية لفصل (Separation) مكونات أى مخلوط من المركبات ثم تعريفها (Identification) وهو ما يسمى بالتحليل الوصفى : النوعى (Qualitative Analysis) ثم تقدير كل مكون (مركب) على حده كمياً وهو ما يعرف بالتحليل الكمى (Qualitative Analysis) وبدرجة عالية من الحساسية والدقة والتي قد تصل الى جزء فى الترليون (Part Per Terllion) أى لمستوى البيكوجرام (Picogram) وذلك علاوة على السرعة فى الفصل والتعريف والتقدير (بما فى ذلك المركبات المتطايرة ذات نقطة الغليان حتى ٣٥٠ م°).

ويرجع إنتشار نطاق استخدامه الى تنوع الأعمدة والكاشفات المستخدمة معه (Detectors).

وتعد الفكرة الأساسية والمنبثقة منها فكرة عمل الجهاز هى عملية التجزيئى (Partitioning) لمكونات مخلوط العينة الموجودة بين طورين هما:

١. الطور المتحرك (Un-stationary (Mobile Phase:

يتمثل فى الغاز النقى الحامل الخامل (Pure Inert Carrier Gas) والمنسأب داخل العمود (Column) بضغط معين ومعدل سرعان معين ثابت يختلف تبعاً للطريقة المستخدمة على نوعية التركيب الكيمائى لمخلوط العينة ودرجة قطبيته (Polarity).

وهنا يتوقف إختيار نوع الغاز الحامل على نوع الكاشف المستخدم (Detector) والذى بدوره يتوقف على طبيعة التركيب الكيمائى للمركب المستخدم ومن أمثلة هذه الغازات النيتروجين والهليوم والأرجون والهيدروجين.

٢. الطور الثابت : Stationary (Immobile) Phase:

ويتمثل فى طور سائل غير متطاير وغير متبخو (Non-Volatile & Non-Vaporized) يغلف حبيبات المادة المدمصة المدعمة المعبأ بها العمود

(Packing Adsorbed :Support Material) المادة المدعمة حيث يثبت للعمود (قلب الجهاز) في فرن كهربي نو درجة حرارة متغيرة يتحكم فيها بالدرجة الواحدة وبالتالي يمكن التحكم في توزيع العينة وبدوره يتحكم في معدل ازاحتها (Distribution & Elution Rate) ، حيث تتأثر مقدرة العمود على الفصل (Separation Capability) بتفاوت درجة الحرارة .

ولا بد وأن كون العوامل السابقة في أمثل حدود لها (Optimum Limits) للحصول على منحنى فصل أكثر تماثل (Fuel Scale Deflection: FSD) مع ادنى ضوضاء بالخط القاعدي (Minimal Base Line Noise : MBLN)

فعند حقن عينة ما يراد فصل مكوناتها وتعريفها وتقديرها كيميا :

□ يحدث تطاير سريع للمذيب المذابة فيه مكونات العينة بفعل درجة حرارة الفرن وهنا تتحول مكونات العينة للصورة البخارية بحيث تسبح ابخرة المكونات (Swept) مع الغاز الحامل (الطور المتحرك) فيحملها معه ، شكل رقم (٧-١) .

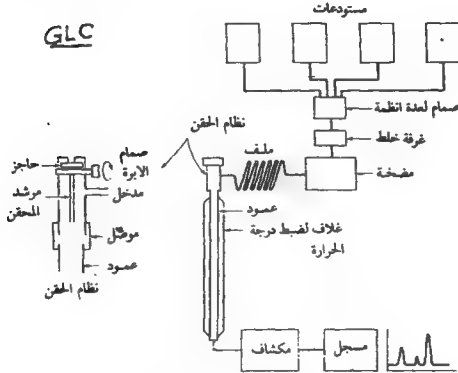
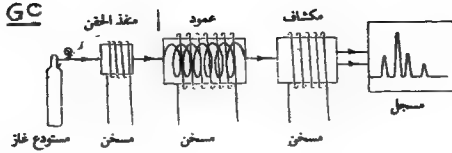
□ وهنا يتم توزيع مكونات العينة بين الطورين المتحرك (الغازي) و الثابت (السائل الممنص والمغلف مادة حشو العمود: المادة المدعمة وهنا اما تدمص (Adsorb) مكونات مخلوط العينة على سطح الحبيبات المغلفة بالطور الثابت او تذاب فيه تبعاً لموائمة (Affinity) قطبيتها وقطبية الطور المستخدم .

□ وبناءً على ذلك يختلف معامل تجزئتها بالعمود (Partition Coefficient) تبعاً للوزن الجزيئي لمكونات مخلوط العينة المفصولة وبالتالي درجة قطبيتها وقطبية الطور السائل (الطور الثابت) ودرجة غليانها:

• فالمركبات ذات درجة الغليان المنخفض تزاح بسهولة وبسرعة من العمود ولكن قد يحدث بها تداخل للمنحنيات الناتجة عنها (Over lapping) .

• أما المركبات ذات درجة الغليان المرتفعة فتتأخر ازاحتها وتحتاج لوقت أطول مع تطلب رفع درجة حرارة الفرن المستخدمة في الفصل وهنا من الأهمية بمكان في هذا الصدد الأخذ في الاعتبار أن ظاهرة نزف العمود (Column bleeding) يزداد بزيادة أسية مع زيادة درجة الحرارة .

□ وباستمرار تعرض المكونات لدرجة حرارة الفرن تبدأ جزيئات مكونات العينة في الإنتشار (Diffusion) خلال جزيئات مادة حشو



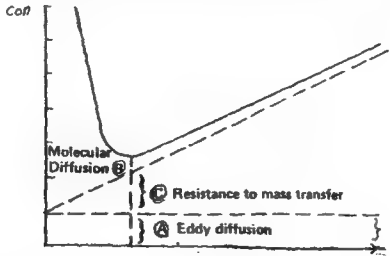
شكل رقم (٧-١) : رسم تخطيطي يوضح الأجزاء الرئيسية في كروماتوجرافي الغازي

العمود (Support Adsorbent Material) المغلفة بالطور السائل (Liquid Phase) ثم يتبع ذلك انتقال كتلة هذه المكونات (Mass Transport) تبعاً لوزنها بجزيئي وقطبيتها مما يحدث تفاوت تأخير (Retardation) في زمن خروج هذه المكونات تبعاً من العمود وهو ما يشير بأن عملية الانتشار المسابقة عملية انتشار محكومة ومسيطر عليها (Controlled Diffusion) تستلزم وقت معين يعتمد على مربع المسافة التي تتحركها الجزيئات والتي بدورها تتناسب عكسياً مع مربع الانتشار .

ويكون الإنتشار المحكوم في صورة :

- إنتشار دوامي (Eddy Diffusion)
- إنتشار طولي (Long tudinal diffusion) للأمام و الخلف وهو ما يقلل بدوره الإنتشار و الحركة للأمام وهنا يقل مع معدل سرعة سريان الغاز وقت الفصل (Separation : elution time) وتكون النتيجة أن تأخذ جزيئات المكونات المفصولة حركتها في شكل زجاجي (Zigzag) .
- وتكرار حركة المكونات بين هذين الطورين تؤدي لحدوث سيطرة علي الإنتشار تبعاً إلي :

- معامل الإنتشار (Diffusion Coefficient) بين الطورين المتحرك والثابت.
- مقاومة إنتقال الكتلة للمكونات (Resistance to mass transport) بين الطورين المتحرك و الثابت وهما في نفس الوقت السبب الرئيسي في إتساع قاعدة المنحني وذلك نتيجة بطيء إنتقال الكتلة وهو بدوره ما يؤدي إلي إنخفاض فاعلية العمود (Column efficiency) .
- وعند رسم العلاقة بين تركيز كل مكون وحجم الطور المتحرك نحصل علي منحني ناقوسي متماثل (Symmetrical Bell shape) وتسمى المنطقة التي يظهر فيها المنحني بمنطقة الإنتشار الدوامي ، شكل رقم (٧ - ٢) :

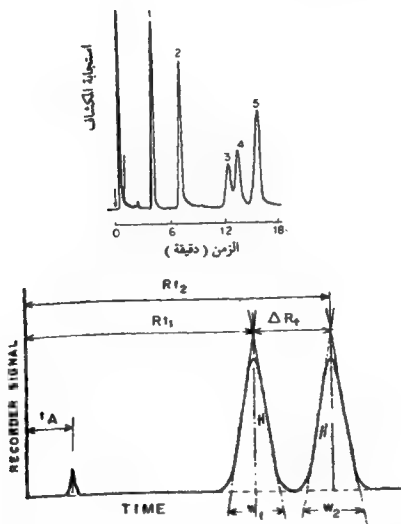


شكل رقم (٧ - ٢) : منحني الإنتشار الدوامي والذي يربط بين العلاقة بين تركيز المكون و حجم الطور المتحرك

ويسمى حجم الغاز اللازم والذي يحتاج إليه لإتمام عملية الفصل (التطليل) لمكونات العينة بحجم الإستبقاء (Retention Volume V_R) حيث :

حجم الإستبقاء = وقت الإستبقاء (R_t) . معدل سريان الغاز اللازم لظهور (Fe)

والشكل التالي رقم (٣-٧) يوضح خريطة (Shart) لفصل مخلوط من ثلاث مكونات (مركبات) :

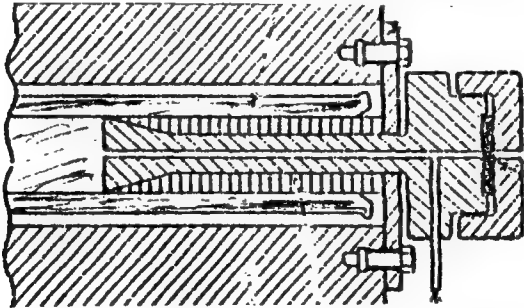


شكل رقم (٣-٧) : كروماتوجرام لفصل ثلاثة مكونات موضعا عليها وقت التأخير لكل منها

الوحدات المكونة لجهاز الكروماتوجرافي :

يتكون جهاز الكروماتوجرافي من الوحدات الأساسية التالية :

١-نظام الحقن : إدخال العينة (Injection: Introducing block system) :
يتم إدخال العينة (Sample introduce) في صورة سائلة نقية تماماً ومذابة في
مذيب مناسب بغرض الحصول على منحنى (Peak) متمائل ضيق القاعدة .
ويتم الحقن بمحقن (Syringe) دقيق ميكرومترى حيث يتراوح حجم الحقنة
بين ١-١٠٠ ميكروليتر ويزود المحقن ببيرة طويلة دقيقة جداً يتم إدخالها في
حاجز مطاط (Self sealing septum) بمقنعة المحقن ، شكل رقم (٧-٤) .
ويصنع الحاجز من مطاط سيليكوني (Siliconized rubber) ليتحمل درجات
الحرارة العالية بمكان الحقن حيث تكون درجة حرارة الحقن أعلى من درجة
حرارة الفرن (Oven temperature) المثبت به العمود بحوالي ٢٠-٥٠ درجة
مئوية دون تغير في طبيعة تركيبها ودون أن يتسع مكان الثقب بعد إخراج
المحقن عدة مرات و بالتالي يمنع تسرب مكونات مخلوط العينة الذي تم حقنه
بعد سحب إبرة المحقن من مكان الحقن .



شكل رقم (٧-٤) : رسم تخطيطي يوضح نظام الحقن (Injection block)

وعليه فكلما تحمل حاجز مكان الحقن عدد أكبر من الحقنات كلما كان الحاجز أجود وأغلى ثمناً وغالباً ما يتحمل سبعون حقنة ثم يتم تغييره بآخر إلا إذا تطلب الأمر تغييره قبل ذلك ولهذا يجب تغيير مكان الحقن خاصة الحاجز المطاطي من فترة إلى أخرى فعدم تغييره في حينه يؤدي إلى تسرب بعض من تركيز مكونات العينة المحقونة .

أما عدم تغيير مكان الحقن (وسائتي شرح ذلك فيما بعد) فإن ذلك يؤدي إلى ظهور منحنيات غير منحنيات مكونات العينة المراد تحليلها وهي منحنيات لنواتج تمثيل هدمي لبعض المركبات مثال ذلك ظهور منحنيات للممثلات بارا و بارا-دد (P,P-DDD) عند فصل مركب الألد رين كمرجع (Reference) علي العمود من النوع (SE-30 / QF-1) وفي حالات أخرى ظهر الممثل بارا بارا-دد (P,P-DD) بجانب مركب الدنت النقي .

ويتم الحقن بإحدى الطريقتين :

□ السحب المزدوج (Double drawback) :

حيث يؤخذ الحجم المراد حقنه ويحقن وبعد إتمام عملية الحقن وإخراج إبرة المحقن يتم إسترجاع ما تبقى من العينة بالمحقن ويقرأ حجمه ويطرح من الحجم المأخوذ :

وعليه يكون التركيز الفعلي المحقون هو الفرق بين الحجمين المأخوذ و المتبقي .

□ السحب الفردي (Single drawback):

حيث يؤخذ الحجم المراد حقنه و يحقن مع التغاضي عن (disregarding) الأخذ في الإعتبار حساب التركيز المتبقي أو طرحه حيث أنه يعادل نفس التركيز بالحجم المتبقي بالعينة المرجع وهنا لا نحتاج إلى تصحيح حيث أن الخطأ التجريبي هو نفسه بعينة المرجع فيلاشييه .

ويراعي تنظيف المحقن عدة مرات بالمذيب المستخدم قبل وبعد الحقن لعدم إتلاف المحقن أو إنسداد الإبرة الدقيقة . ويتم تنظيف المحقن غير المستعمل لفترة بواسطة محلول الغسيل (Washing mixture) حيث يتكون مخلوط الغسيل من ٤٠ جرام أنهيدريد الكروميك و ٠,٦ ملل حمض كبريتيك مركز ثم يكمل الحجم إلى ١٠٠ ملل ماء مقطر .

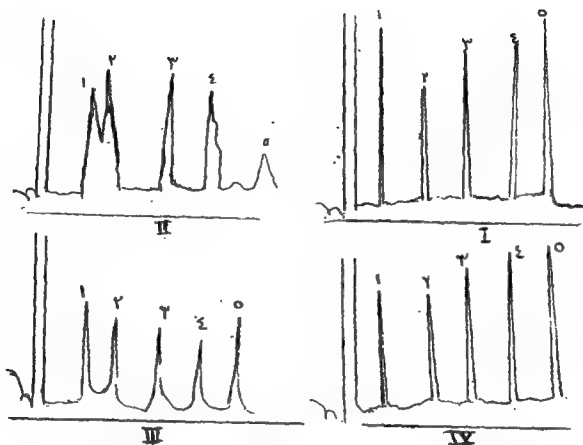
وعقب حقن العينة مباشرة في نظام الحقن يتطاير المذيب وتتحول جزيئات مكونات العينة للصورة البخارية بفعل حرارة الفرن حيث يحملها الغاز الحامل والداخل للعمود من فتحة سابقة لمكان وصول الحقنة وهنا يقوم المجرى (Splitter) بالسماح لكميات صغيرة من العينة بالدخول تبعاً للعمود بما يسمح لهذه الدفعات بالإلتفاف حول حبيبات المادة المدعمة المألثة (Backed support material) بشكل دوامي زجاجي ومن هنا يكون لها سرعة متوسطة (Average velocity value)

التحميل الزائد للحقن (Injection loading) :

يؤدي الحقن المتكرر والزائد إلى حدوث انهيار للمركب المحقون وظهور ممثلات (Metabolites) له وهذا ما يلاحظ في الكروماتوجرامات الأربعة التالية والتي تم فيها فصل عينة لمخلوط مكون من خمسة مركبات علي عمود (2% OV-1/3 % QF) ، شكل رقم (٧-٥) :

- عند حقن المخلوط السابق علي العمود المعبأ حديثاً وفي نفس الوقت حديث التوصيل بالكاشف أعطي الكروماتوجرام الأول .
- عند حقن المخلوط السابق وعلي نفس العمود وذلك بعد ثلاثون دقيقة من إستمرار التشغيل من آخر حقنة لمستخلص عينة دهنية تحتوي (علي ٢,٥ ميكروجرام دهن عدة مرات بلغت ثمانية عشرة حقنة متتالية وكنات هذه العينة الدهنية تم إستخلاصها بواسطة ١٠ % داي إيثيل إيثر في البتروليم إيثر خلال عمود الفلورسيل) ظهر كروماتوجرام الثاني حيث لوحظ إنخفاض قمم المنحنيات لمكونات مخلوط العينة وظهور ظاهرة التذييل (Tailing phenomena) .

- وبتغيير شمعة الحقن (Injection insert) وكذلك (Vykro glass) ثم أعيد الاتزان لمدة ثلاثون دقيقة ثم حقن المخلوط مرة أخرى فأعطي الكروماتوجرام الثالث والذي أظهر استعادة جزئية (Partial recovery) ولكنها ليست علي ما يرام (Dramatic recovery) .
- وبإجراء عملية تهيئة للعمود بالحرق (Heat curing) ليوم وليلة (Over night) مع التشغيل العادي من حيث باقي الظروف ثم الحقن بعينة نفس المخلوط وتحت نفس الظروف الأولى ظهر الكروماتوجرام الرابع والذي



شكل رقم (٥-٧) : كروماتوجرامات لفصل مخلوط عينة مكون من خمسة مركبات علي عمود (2% OV-1/ 3 % QF)

يشير إلي حدوث إستعادة شبه كاملة : (Semi-complete recovery)
(Regeneration)

وباستعراض الكروماتوجرامات الأربعة نجد أن العمود الذي أصبح ملوث ومخرب (damaged) سواء نتيجة الحقن الروتيني المتكرر أو نتيجة حقن عينات ليست علي درجة عالية من النقاء (Clean-up) يمكن إصلاحه (salvaged) من خلال :

١- تغيير شمعة الحقن (Injection insert) في نظام الحقن (Injection)
(block)

٢- تغيير كتلة الصوف الزجاجي بمقدمة العمود (Forward glass wool plug) ويطول ١ بوصة وهي المنطقة الأكثر عرضي للتلوث .

٣- تغيير المادة المألثة (Backed material) بمقدمة العمود ويطول بوصة واحدة .

مما سبق يتضح أن التحميل (Loading) يؤدي إلى إنخفاض تدريجي في الإستجابة لكثرة الحقن وبالتالي إستمرارية تراكم الشوائب علي مادة الحشو فتكون مظاهر التحميل وكما سبق حدوث تراكم وتداخل وتذبذب وإنهيار للشوائب والمركبات المتراكمة وعليه يكون تشغيل الجهاز ليوم وليلة ثم الحقن غالبا ما يؤدي لإزالة خطر التحميل أو من خلال إجراء عملية السيلة (Syllation) أو تغير وحدة (Vykot glass) أخرى جديدة نظيفة يمكن الحقن يؤدي إلي إستعادة مفاجئة في الحساسية وبالتالي أداء عالي .

٢- نظام تدفق الغاز (Gas flow system) :

يتم إختيار الغاز الحامل الخامل النقي الخالي من الشوائب خاصة الشوائب الأكسجينية المؤكسدة للأطوار الثابتة المستخدمة خاصة بالأعمدة الشعرية وذلك تبعاً لنوعية الكاشف سواء أكان نيتروجين أو هليوم (وذلك لإرتفاع درجة توصيلهما الحراري) أو الأرجون والهيدروجين مع الأخذ في الاعتبار درجة النقاوة العالية للغاز خاصة عند إستخدام كاشف الإنقاط أو المسك الإلكتروني (Electron Capture Detector : ECD) ، جدول رقم (٧-١) :

جدول رقم (٧-١) : الغازات الحاملة المختلفة والكاشفات المناسبة لها

نوع الغاز المستخدم	الكاشف
النيتروجين - الهليوم	كاشف الإنقاط أو المسك الإلكتروني (Electron Capture Detector : ECD)
النيتروجين - الأرجون	كاشف اللهب الضوئي (Flame photometry Detector : FPD)
النيتروجين - الهليوم	كاشف اللهب المتأين (Flame Ionization Detector : FID)
النيتروجين - الهليوم - الهيدروجين	كاشف التوصيل الحراري (Thermal Conductivity Detector : TCD)

وينساب الغاز المضغوط من مصدره والذي غالباً ما يكون أسطوانة بمواصفات خاصة إلى فلتر أو مرشح للتنقية (Cleaning filter) ثم إلى فلتر لتجفيف الغاز (Dry filter : Molecular sieve) وتتنوع أمثلة هذه المرشحات فمنها:

• فلتر هيدروبيريغ (Hydro-purge filter) :

ويمكن توصيله بين إنبوية الغاز المضغوط و عمود الكروماتوجرافي ويقوم بإزالة شوائب الغاز (Gas impurities) والغازات الأخرى الخاملة

والمتواجدة والمتداخلة معه ينسب صغيرة وكذلك الرطوبة من خلال تجفيف الغاز كما في حالة غازي النيتروجين والهليوم بشكل رقم (٦-٧)

ويعبأ المرشح بمادة جزيئية مدمصة (Molecular adsorbent sieve)

تمتص حوالي ٢٢ % من وزنها ماء حيث تتراوح سعة التجفيف

الكلية للوحدة (Total drying capacity) من ٥-١٢ جرام ماء .

كما تدمص مادته مدي واسع من الغازات الشائبة (Corrosive gases)

كالأمونيا وثاني أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكبريت وثاني أكسيد

النيتروجين وكبريتيد الهيدروجين وحمض الهيدروكلوريك .

ويحتوي المرشح على دليل جزيئي بصورة كريات صغيرة زرقاء

لامعة وسط المادة الجزيئية المدمصة كدليل فيتغير لونها عندما تصل

درجة تشبعها ٧٥ % وهو ما يمكن رؤيته من خلال جدارها اللكساني

الشفاف (Transparent Lexan) كإذار بضرورة تغييرها أو إعادة ملئها

(Recharge) بمادة مدمصة جديدة وهنا يتحول لونها من الأزرق .



شكل رقم (٦-٧): فلتر هيدروبيريغ لإزالة الشوائب والرطوبة الغاز الحامل

ويعمل المرشح والمصمم علي العمل عند ضغط يبلغ ٦٠ باوند /بوصة مربعة (Psig) وطرفاه معدة بلاكور (Swagelok) بقطر ١/٤- ١/٨ بوصة في حين الهيدروبيرج المعنني الصلب مصمم علي العمل عند ضغط يبلغ ٤٠٠ باوند /بوصة مربعة . كذلك يوجد نوع قياسي منه مصمم لإلقائه بعد تشبعه (Dispose H.P.) وتركيبه كما سبق ولكن جداره الخارجي من البوليفينيل كلوريد (PVC) خامل ومقاوم لفعل الأحماض والقلويات و الحرارة ويعمل علي ضغط يصل إلي ٦٠ باوند /بوصة مربعة .

- مصيدة الأكسجين (Oxygen trap) :
وتعمل كمصيدة لإمصاص الأكسجين من الغاز الحامل حيث يحتوي علي مادة لإمصاص الأكسجين بجانب دليل يتغير لونه من الأخضر إلي الرمادي (Gray) عند التشبع . وجداره من الزجاج الشفاف ويغطي بطبقة رقيقة كفيلم من البلاستيك لتأكيد أمان العمل .
ويصل طوله إلي ٩,٥ بوصة ويتصف قطر يبلغ نصف بوصة ويمص حوالي ١٨ سم مكعب أكسجين تحت الظروف القياسية من الضغط والحرارة . ويمكن تنشيط مادة إدمصاصه من جديد بالتسخين مع الهيدروجين (Regenerated by heating) .

- الفلتر الماسي (Diamond gas purifier) :
وهو فلتر يستخدم ثم يهمل بعد ذلك ويوصل مباشرة مع خط الغاز ويمص كل من الأكسجين والماء من الغاز الخامل حتى مستوي جزء في المليون فالوحدة تزيل ٢٥٠ سم مكعب ويستخدم مع النيتروجين والأرجون والنيون والكريبتون والهليوم والهيدروجين .

أمثلة لمواد إدمصاص جزئية خاصة (Special molecular adsorbent sieve) :
وهي مواد إدمصاص جزئية خاصة مغرلة معدنية كالألومينوسيليكات (Aluminosilicate) القلوية حيث يتراوح مدي أس أيون الهيدروجين لها ١٠ وثابت بين المدى ٥-١٢ .
أما من حيث تركيبها فهي بلورية مما يسمح بدوره الفصل للمركبات تبعاً لحجمها بجزيئي (Molecular size) ، جدول رقم (٧-٢) ومن أمثلتها :

• النوع ٣ : ويتراوح حجم حبيباتها بين ٦٠/٣٠ و ٦٠/٤٥ و ٨٠/٦٠ و ١٠٠/٨٠ و ١٢٠/١٠٠ وتنمص الجزيئات حتى قطر ٣ أنجستروم وتستخدم في تجفيف الهيدروكربونات الغير مشبعة و تجفيف السوائل القطبية .

• النوع ٤ : ويتراوح حجم حبيباتها بين ٦٠/٣٠ و ٦٠/٤٥ و ٨٠/٦٠ و ١٠٠/٨٠ و ١٢٠/١٠٠ وتنمص الجزيئات حتى قطر ٤ أنجستروم وتستخدم في تجفيف الهيدروكربونات الغير مشبعة ونزع أبخرة الرطوبة الإستاتيكية (Static dehydration) للغازات المغلفة أو الأنظمة السائلة .

• النوع ٥ : ويتراوح حجم حبيباتها بين ٦٠/٣٠ و ٦٠/٤٥ و ٨٠/٦٠ و ١٠٠/٨٠ و ١٢٠/١٠٠ وتنمص الجزيئات حتى قطر ٤ أنجستروم وتستخدم في فصل البارافينات العادية من السلاسل المتفرعة والهيدروكربونات الحلقية .

أمثلة لمخاليط إدمصاص الدهون والزيوت (Fat & Oil reference mixture) :

• مخلوط رقم ١ : يستخدم مع زيوت الذرة وبذرة القطن وفول الصويا وعباد الشمس والسوسم وبذور (Safflower) وبذور الخشخاش (Poppy seed) وعين الجمل (Wal nut) والكابوك (Kapok) وأغلفة (ردة) الأرز (Rice bran oils) .

• مخلوط رقم ٢ : يستخدم مع بذور العنبر و (Perilla) والقنب (Hemp) وزيت بذور المطاط (Rubber seed oil) .

- مخلوط رقم ٣ : يستخدم مع بذور (Pea nut) و (Rape seed) وبذور المستارد الزيتية (Mustard seed oil) وزيت الزيتون والشاي .
- مخلوط رقم ٤ : يستخدم مع بنور زيت الزيتون والشاي و Heat stood oil)
- مخلوط رقم ٥ : يستخدم مع بنور (Coconut palm kernel) و (Babassu و (Ouricuri oil)

جدول رقم (٧-٢) :مخاليط (F & OR) والمركبات التي تقوم بإمصاصها :

Mixture	Methyl Ester Composition (Weight %)													
	8:0	10:0	12:0	14:0	16:0	18:0	20:0	22:0	24:0	16:1	18:1	20:1	22:1	18:3
F & OR MIXTURE No. 1 Use with: Corn, cottonseed, soybean, safflower, sunflower, sesame, poppyseed, walnut, hazon, and rice bran oils					6.0	3.0	3.0							3.0
F & OR MIXTURE No. 2 Use with: Linseed, perilla, hempseed, and rubber-seed oils					7.0	5.0								34.0
F & OR MIXTURE No. 3 Use with: Peanut, sesame, and mustard seed oils				1.0	4.0	3.0	3.0	3.0				20.0		2.0
F & OR MIXTURE No. 4 Use with: Olive, tallow, and rapeseed oils					11.0	3.0								
F & OR MIXTURE No. 5 Use with: Coconut palm kernel, babassu, and ouricuri oils	7.0	6.0	48.0	15.0	7.0	3.0								
F & OR MIXTURE No. 6 Use with: Lard, beef tallow, mutton tallow, and palm oil				2.0	30.0	14.0				3.0				3.0

جدول رقم (٧-٣) : مخاليط المعهد القومي الصحي (NIH) والمستخدمه
لتقدير حدود الحمل للكاشف (Load limits) وعلاقة
(Relative Load-Response النسبية
(relationship) للدهون المشبعة وإسترات الميثيل :

Methyl Ester Composition (Weight %)											Type
8:0	10:0	12:0	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	20:0	22:0	24:0	
			25.0	10.0		65.0					KA
			4.0	40.0		56.0					KB
1.6	3.0	6.0	12.0	19.4		24.9		33.2			KC
			11.8	23.6	6.9	13.1	44.6				KD
6.3	9.1	12.1	23.3	49.2							KE
			2.5	4.2		7.3		13.6	25.4	47.0	KF

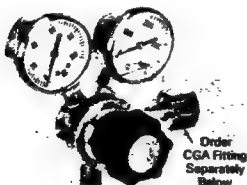
• وبعد خروج الغاز من الأسطوانة إلى فلتر التنقية يدخل إلى الروتامتر (Rotameter) ثم إلى صمام التدفق (Flow controller) ثم إلى العمود ومنه للكاشف وهو نظام تدفق محكم لا يوجد به ثغرة لتسرب الغاز حتى لا تتأثر حساسية الكاشف حيث أن أي تغير في معدل إنسياب الغاز الحامل يؤدي إلى:

- تغير في إستجابة الكاشف (Detector response)
- وتغير في وقت الإستبقاء (Retention time)
- وهبوط خط الأساس (Drop in back ground line)

وعموما يمكن تتبع التسرب من خلال وضع صابون سائل علي الوصلات المختلفة و ملاحظة أي رغاوى في مكان التسرب أو برش أماكن الوصلات بمادة (Freon MS/ 80)

وينظم خروج الغاز من الأسطوانة منظم ثنائي المرحلة (Two stage regulator : Double pressure ، شكل رقم (٧-٧) حيث يكون الضغط أثناء مرحلة تنظيمه الأولي هو ٢٠٠٠-٢٤٠٠ باوند / بوصة مربعة ثم يعدل بعد خروجه من الفلتر وقبل دخوله العمود إلى مدي يتراوح بين ٢٥-٥٠ باوند / بوصة مربعة وهنا ينظم سريان الغاز داخل العمود بصمام أبري (Needle valve) يسمح بمرور الغاز بمعدلات مختلفة تبعاً لظروف التحليل الموصفي بها وهنا تظهر قيمة قراءة الضغط على عداد ضغط : مانومتر (Manometer) أو على الروتاميتير (Rotameter flow controller) في بعض الأجهزة والتي يظهر بشكل أنابيب زجاجية تتحرك داخلها كرات خفيفة رأسياً وبحرية تامة لأعلى مع ضغط الغاز ويراعي تنظيفها من وقت لآخر بمذيبات الشموع والشحوم (Freon) حتى لا تصبح لزجة فتؤثر على قيمة القراءة وعموماً يتناسب معدل السريان بالنسبة لأقطار الأعمدة الداخلية فتكون في حدود ٣ سم مكعب للعمود قطره الداخلي بين ٠.٢-٠.٦ مم وترتفع إلى ٢٠ سم مكعب للعمود قطره الداخلي ٣ مم وتتضاعف لثلاثة أمثال أي ٦٠ سم مكعب للعمود قطره الداخلي ٦ مم .

Two-Stage Pressure Regulator



In-Line Single Stage Pressure Regulator

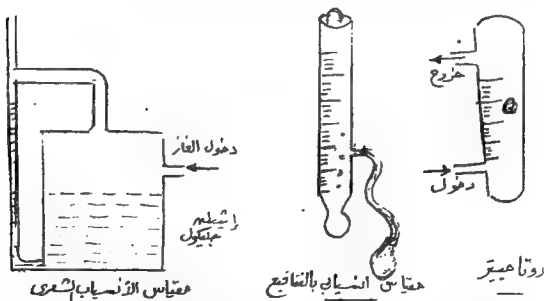


شكل رقم (٧-٧) : منظم ثنائي المرحلة (Two stage regulator : Double pressure)

ويستخدم مقياس إنسياب الفقاعات (Bubble flow meter) ، شكل رقم (٧-٨) في قياس سرعة و تدفق معدل سريان الغاز عند العمود أو الكاشف من خلال توقيت ارتفاع الفقاعات لأعلى ويتركب من زراع سحاحة (Burette arm) وبطول ٥ سم ومزود بابتغاخ مطاطي (Rubber bulb) سعة ٣٠ ملل يملأ بالصابون السائل وعند ضغطه تنفرد منه فقائيع ترتفع بالزراع بفعل ضغط الغاز الذي يعني زيادة معدل السريان أي نقص وقت الفصل . وتعد عملية ضبط معدل سريان الغاز عملية هامة لإتمام فصل مكونات العينة في وقت مناسب فزيادة معدل سريان الغاز تؤدي إلى خفض الوقت اللازم للفصل ولكن يجب ألا يزيد معدل السريان عن حد ما وإلا إنخفضت كفاءة الفصل .

أما مقياس التدفق الشعري (Capillary flow meter) والذي يسمح بمرور الغاز من الفتحة الميينة بالرسم وقياس الارتفاع بالأنبوب الشعري والذي يتناسب طرديا مع سرعة سريان الغاز .

أما مقياس السريان بالعوامات (Float flow meter) فعباره عن أنبوبة زجاجية تجويفها الداخلي يستقيم قليلا من أعلي إلى أسفل وبداخله كرة جوفاء عوامة (Float) يدفعها الغاز عند مروره لأعلي حتى يتعادل وزنها مع قوة الدفع فيشير إرتفاعها إلى سرعة سريان الغاز (Rate flow) .



شكل رقم (٧-٨) : بعض أجهزة (مقاييس) إنسياب الغاز

واللحصول على فصل ممتاز يجب :

- ضبط معدل سريان الغاز الخامل على رقم ثابت في عداد الضغط بالأسطوانة وهو أعلى بحيث يسمح لمنظم الغاز أن يعمل بطريقة مناسبة.
- أن يكون العمود متصل بإحكام بمكان الحقن لمنع تسرب الغاز .
- عموما يفضل استخدام معدل سريان عالي نوعا ما لتقليل وقت التحليل حتى حد معين بعده تؤدي الزيادة في معدل السريان إلى خفض كفاءة الفصل بدرجة واضحة .

الصفات الواجب توافرها في الغاز المستخدم :

يجب توافر عدة صفات أساسية في الغاز المستخدم كطور متحرك علاوة على تفاوت هذه الصفات بالنسبة لنوعية الأعمدة (عادية أو شعيرية) وأطوالها وأقطارها ونوعية المادة المعبأ بها وقطر حبيباتها مثل :

١- درجة لزوجة الغاز (Gas viscosity) حيث تؤثر درجة لزوجة الغاز على معدل سريانه (Flow rate) مما يؤدي بدوره على تغير إستجابة الكاشف. وهنا يجب الأخذ في الاعتبار أن درجة لزوجة الطور الغازي تزداد بزيادة درجة الحرارة (عكس الموائل) ومن أمثلتها :

* غاز الهليوم والنيتروجين : ولهما درجة لزوجة عالية ومعدل سريان منخفض لذا تستخدم مع الأعمدة القصيرة كبيرة المقطع .

* غاز الهيدروجين : فله لزوجة منخفضة ومعدل سريان عالي لذا تستخدم مع الأعمدة الطويلة ضيقة المقطع الداخلي أو الأعمدة الشعيرية .

٢- درجة نقاوة الغاز (Gas purity) : قد يحتوي الغاز على شوائب (Impurities) كالأكسجين والماء وهو ما يؤثر على :

- وقت الإستبقاء: وقت الحبس (Retention time : R_t) .
- درجة إستجابة الكاشف (Detector response) .
- درجة استقرار الكاشف .
- تركيب مكونات العينة .

ويمكن التخلص من الأكسجين كما سبق باستخدام مرشحات خاصة تسمى (Oxisorb filters) .
كما يمكن التخلص من الماء والهيدروكربونات بواسطة مصائد (Traps)
معبأة بجزيئات من (Type S.A. molecular series) .
وعند تشييع المصيدة بالشوائب فإنها تعطي رسومات غير واضحة على المسجل (Recorder) وهذا يجب تسخينها على درجة ٣٠٠ م / ٨ ساعات مع مرور تيار بطيء من الغاز الحامل .

٣- انتشار الغاز Diffusion Of Gas :

- فالغازات ذات الوزن الجزيئي المرتفع (الثقيلة): تنقل درجة انتشارها نوعا ما.
 - أما الغازات ذات الوزن الجزيئي المنخفض (الخفيفة): ذات درجة الانتشار العالية كالهيدروجين والهليوم والتي تؤدي إلى (Blern) لذا يثر استخدامها على الفصل خاصة بالأعمدة الشعرية.
- وعليه يجب و أن يكون معدل انتشار الطور الغازي معتدل.

٤- الوزن الجزيئي للغاز Molecular Weight :

حيث تفضل الغازات ذات الوزن الجزيئي المرتفع بغرض الحصول على كفاءة عالية في الفصل خاصة بالأعمدة الشعرية.

٥- التوصيل الحرارى Thermal Conductivity :

تعطى الغازات الحاملة ذات معامل التوصيل الحرارى العالى حساسية عالية للكاشف مثل كاشف الكاتاروميتر (Katharometer) .

٦- ضغط الغاز Gas Pressure :

- حيث يفضل الغاز ذو الضغط العالى خاصة اذا ما استعمل مع مادة حسو غير مرضية من حيث درجة نعومتها العالية او مع ملادة ذات درجة غليان مرتفعة تحتاج لوقت ازاحة أطول.

□ أما إذا استعمل مع مادة ذات درجة نعومة متوسطة أو قليلة فإتباعها تسمح بعدل مريان مثالي فتزداد كفاءة الفصل خاصة إذا ما استخدم مع مواد ذات درجة غليان منخفضة فتخرج بعد وقت إزاحة أقل وهنا قد يحدث تداخل للمنحنيات الناتجة (Over Lapping).

٧- التأين (Ionization):

حيث تأخذ ظاهرة التأين في الاعتبار خاصة استخدام كاشف اللهب المتأين (FID) أو كاشف اللهب المتأين القلوي (Alkaline Flame Ionization Detector : AFID).

٨- القابلية للانضغاط (Compressibility):

ولهذه الصفة دورها البالغ على مستوى التغيرات الحادثة في معدل سرعة الغاز خلال العمود المستخدم فالضغط المتدرج هام لاستمرار دفع وانسياب الطور المتحرك خلال العمود حيث يكون مستوى الضغط عند بداية العمود (Pi) < من مثيله عند نهاية العمود (p) ومن هنا يستمر دفع انسياب مكونات المركب المفصول خلال العمود حيث يكون الضغط في نهاية العمود مساوياً للضغط الجوي. كالضغط عند بداية العمود هو المتحكم في معدل الفصل الذي إذا ما رغب اسرعه فإنه يجب زيادة الضغط عند بداية العمود (Pi) و العكس صحيح .

٣- الأعمدة الكروماتوجرافية (Column Chromatography):

يعد العمود الكروماتوجرافي هو قلب جهاز الكروماتوجرافي الغازي حيث يتم فصل العينة المحقونة بين الطورين :

الطور الثابت : وهو مادة الإدمصاص (المادة المدعمة) المحشو بها العمود

سواء بمفردها أو مغطاة بالطور السائل (Liquid phase) .

الطور المتحرك : وهو الغاز الحامل الخامل (Inert carrier gas) .

ويثبت العمود في الفرن (Oven) والمتحكم في درجة حرارته تبعاً لنوعية مكونات المخلوط المراد فصله وتبعاً للطريقة المتبعة في التحليل وعليه فاختيار العمود من حيث أبعاده وشكله ونوعية مادة الحشو والطور السائل (Liquid phase) المغلف لحبيبات مادة الإدمصاص (المادة المدعمة) من العوامل المحددة لكفاءة الفصل .

وغالباً ما تتراوح أبعاد العمود في حدود ستة أقدام طولاً وقطره الخارجي

(Outer diameter : OD) حوالي ربع بوصة أما قطره الداخلي (Internal diameter

ID : فحوالي ٣٢/٥ من البوصة أي حوالي ٢ ملم .

وغالباً ما تصنع الأعمدة من الزجاج البورسيليكاتي (Borsilicate) أو

النحاس أو الصلب الذي لا يصدأ أو الألومنيوم أو التيفلون (Teflon) والأخير

باهظ الثمن . أما الأعمدة المعدنية فلم ينتشر إستخدامها كثيراً خاصة في

تحليل السموم المختلفة و بالأخص المبيدات أو المواد الحساسة الأخرى

كالمضادات الحيوية لأنها تريد من معدل درجة إنهيارها خاصة على درجات

الحرارة المرتفعة وهنا لابد من إجراء عملية السيلة (Silylation) والتي سيأتي

ذكرها فيما بعد لذا فالأعمدة الزجاجية هي الأكثر شيوعاً وانتشاراً لتجنب

الإدمصاص عليها أو إنهيار العينة خلالها .

حيث يختلف شكل العمود من جهاز لآخر متبعاً لتصميم الفرن بالجهاز

بل يختلف من موديل لآخر، كما بالشكل التالي رقم (٧-٩) فقد يأخذ الشكل

المستقيم أو شكل حرف (U-shaped) أو حرف (W) أو تكون حلزونية أو

الشكل الدائري الملفوف (Coiled) .

كما تقسم أعمدة الكروماتوجرافى تبعا لنوعية تجهيزها فتقسم من حيث طبيعة نوعية تجهيزها إلى :

١- أعمدة معبأة (Packed column) :

- وهى أعمدة ذات كفاءة وقوة فصل محدودة نوعا ما ولهذا غالبا ما تستخدم فى الفصل الروتينى.
- ويتراوح طولها بين ٣-١٠ قدم وقطرها الداخلى (I.D) يتراوح بين ٢-٥ ملم.

٢- أعمدة محضرة (Preparative columns) :

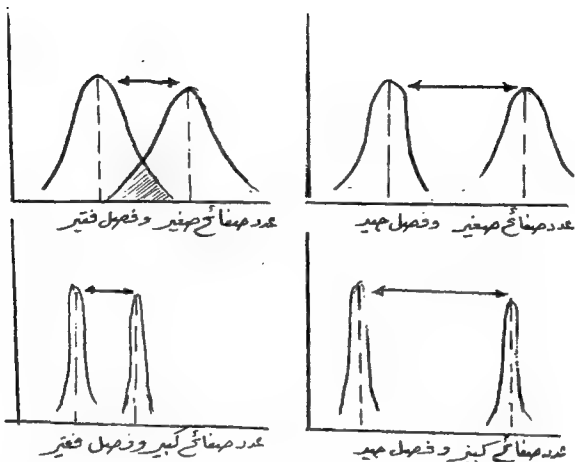
- وهى أعمدة ذات أطوال مختلفة ولهذا تتفاوت قوة فصلها تبعا لطولها أى تبعا لعدد الصفائح النظرية الكلية (Total Number of Theoretical plates) وتستخدم فى طرق تحليل مختلفة .
- وهى ذات أطوال مختلفة وأنصاف أقطار داخلية متفاوتة (١٨-٢٤ ملم).

٣- أعمدة شعيرية (Capillary Columns) :

- وتتميز بكفاءة فصل عالية جدا لطولها الكبير والفصل بدون ظهور أكثاف والكمية المحقونة بها قليلة جدا .
- فزيادة طول هذا النوع من الأعمدة والذى يتراوح بين (٥٠-١٠٠) قدم يزيد من إمكانية الفصل القوى لزيادة عدد الصفائح النظرية ولهذا يفضل استخدامها مع المخاليط المعقدة والمخاليط ذات التركيزات الضئيلة جدا ، شكل رقم (٧-١٠) فالأعمدة الأكثر طولا أكثر كفاءة فى الفصل فتزداد الكفاءة مع الجزر التريبيعى لطول العمود حيث :

كفاءة الفصل (Resolution Efficiency) = [طول العمود (Column length)]^{1/2}

- كما أنها حساسة جدا لعملية التحميل الزائد (Over Loading) لذا فهي غير عملية فالأعمدة ذات التحميل الخفيف أكثر كفاءة فى الفصل من مثيلتها ذات التحميل الزائد .
- يتراوح قطرها الداخلى بين ٥, - ١ ملم.



شكل رقم (٧-١٠) : تأثير عدد الصفائح علي كفاءة الفصل وفاعلية العمود

- وللتمكن من حقن كمية قليلة جدا بها يتم بطريقتين :
- كاستعمال فاصل للحقن (Splitting injector) والذي يفصل العينة بعد تبخيرها فيسمح لكمية قليلة فقط بدخول العمود .
- أو التخفيف بمذيب درجة غليانه منخفضة مع استخدام محقن جروب (Grob Splitters inject) الذي يقوم بتخفيف العينة في منطقة الحقن ثم تتكثف مرة أخرى عند مقدمة العمود فيتبخر المذيب بحرارة الفرن تاركا خط أو شريط من المادة مركزة بقوة فيفصل في صورة منحنيات ضيقة القاعدة .

كما تقسم أعمدة الكروماتوجرافي تبع لنوعية المادة الدعامية إلى، جدول رقم (٧-٤) :

١-أعمدة مغطاة الجدار (Wall Coated Open Tubular : WCOT) :
أعمدة أنبوبية جدارها الداخلي مغطى فتعطي كفاءة عالية في الفصل خاصة بحالات الفصل الصعبة ولكن يعيبها سعتها القليلة من العينة وارتفاع ثمنها وتصنع عادة من الزجاج وقد تستخدم السيليكا المنصهرة (Fused silica) في تصنيعها .

٢-أعمدة ذو مادة دعامية مغطاة (Support Coated Open Tubular: SCOT) :
وهي أعمدة أنبوبية مفتوحة معبئة بمادة دعامية مغطاة بطبقة رقيقة من الطور الثابت وتستخدم مع العينات الصغيرة جدا إلا أن كفاءته أقل من السابقة وفي نفس الوقت أعلى كثيرا عن الأعمدة المعبأة العادية كما أن ثمنها أقل من السابقة .

٣-أعمدة ذات مادة مالئة متقبة (Porus Layer Open Tubular : PLOT) :
وهي أعمدة أنبوبية مفتوحة معبأة بمادة دعامية مسامية مغطاة بطبقة رقيقة من الطور الثابت المرتبط معها تساهميا .

٤-أعمدة دقيقة معبأة (Micro Packed Columns : MPC) :
وهي أعمدة أنبوبية مفتوحة ذات قطر داخلي ضيق وكفاءتها في الفصل أعلى من الأعمدة المعبأة العادية ومقبولة الثمن .

جدول رقم (٧-٤) : الأعمدة المختلفة والصفات المميزة لها :

نوع العمود	الكفاءة	المهمة	سهولة الإستعمال	سهولة التحضير	سرعة التحليل	الثمن
أعمدة مطبقة الجفر (WCOT)	منخفضة	عالية	سهلة جداً	سهلة جداً	منخفضة	عالي
أعمدة ذات طبقة داعمة مطبقة (SCOT)	عالية جداً	منخفضة	تتطلب مهارة	متوسطة الصعوبة	سريعة	متوسطة
أعمدة ذات طبقة داعمة مطبقة (PLOT)	عالية	منخفضة بدرجة بسيطة	تتطلب مهارة	صعبة	سريعة	غالباً متوفرة تجارياً
أعمدة شعرية (CC)	متوسطة	عالية بدرجة متفولة	بسيطة نسبياً	بسيطة	سريعة	متوسطة

تجهيز الأعمدة Column Preparation :

وتتلخص خطوات تجهيز العمود قبل أن يتم حشوه أو تعبئته (Packing) بمادة الإنمصاص : المادة المدعمة سواء بدون أو بعد تغطيتها بالطور السائل بالخطوات التالية :

١- غسل العمود (Column washing) :

جيداً بالماء و الصابون من الداخل ثم بالأسيتون وأخيراً بمذيب مناسب كالهكسان ثم يجفف إستعداداً لحشوه .

٢- حشو العمود (Column packing) :

يتم حشو الأعمدة بملئها بالمادة المدعمة : المدمصة (Support : Adsorbent material) والتي يتم تغليفها (Coating) بالطور السائل الثابت (Liquid phase) وينسب معينة تبعاً لنوعية مجموعة المركبات ومثلاتها المراد تحليلها بإستخدام هذا العمود ودرجة قطبيتها ويراعى عند حشو الأعمدة ما يلي:

٢-١- التجانس التام أثناء الحشو :

وعدم وجود جيوب (pocket) أو شقوق (Cracks) أو قنوات (Channels) مما يؤدي لحدوث تكون تام في كفاءة العمود كذلك يجب تجانس الضغط

(الكبس) في مادة الحشو بكل مناطق العمود فلا توجد مناطق أكثر انضغاطاً أو أقل فتؤدي لنتائج مضللة لعدم تجانس الحشو والذي بدوره يؤدي لعدم تجانس إنتظام معدل السريان للطور المتحرك الغازي بين حبيبات المادة المدعمة ويجب الأخذ في الاعتبار أن الأعمدة ذات التحميل الأقل (Low Loading) أكثر كفاءة في الفصل من الأعمدة ذات التحميل العالي (High Loading) .

٢-٢-٢- دقة حبيبات مادة الحشو :

فكلما كانت حبيبات المادة المدعمة المستخدمة في الحشو دقيقة و مدى التفاوت في أحجامها قليل كلما زادت كفاءة الفصل (Resolution Efficiency) وذلك يعزي إلى أنه كلما زادت دقة حبيبات مادة الإنمصااص كلما زادت مساحة المسطح الخارجى لها بالنسبة لوحدة الوزن مما يؤدي بدوره لزيادة مساحة مسطح الإنمصااص فتزداد كفاءة الفصل ويقل فى نفس الوقت زمن الإستبقاء : وقت الحبس (R_t : Retention time) .

كذلك يجب وأن تكون حجم الحبيبات في مدي ضيق و متماثل وغالبا ما يفضل المدى بين ٨٠-١٠٠ مش فيزداد مساحة مسطحها الخارجى وتقل بدورها المسافات البينية بين الحبيبات كما أن ضيق هذا المدى لا يحدث تفاوت كبير وهو ما يؤدي في النهاية إلى معدل سريان منتظم للغاز .

وعليه يعتمد الفصل على وحدة حجم جزيئات المادة الدعامية وتمائلها (Uniformity) لتأثيرها على معدل سريان الغاز وكفاءة الفصل فالجزيئات الدقيقة جداً وذات حجم واحد تضيف على العمود كفاءة فصل عالي ولكنها في نفس الوقت تعوق من سرعة سريان الغاز خلال العمود ولهذا تستخدم المواد الدعامية ذات مدي معقول من حيث القطر مثل :

٦٠-٨٠ مش و ٨٠-١٠٠ و ١٠٠/٨٥ و ١٢٠/١٠٠ و ١٥٠/١٢٠ و ٦٠/٧٢ و ٨٥/٧٢ مش .

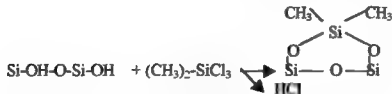
ويجب وأن تكون مادة الإنمصااص خاملة كيميائيا فلا توجد بها مواضع دالة نشطة (Active function sites) يتفاعل معها المركب المراد فصله مما يؤدي بدوره لظاهرة التذليل (Tailing) خاصة مع ارتفاع درجة الحرارة لذا يراعى غسلها بواسطة :

٢-٢-١- بالأحماض (Acid wash) حيث يجري غسلها بحمض الهيدروكلوريك

المخفف للتخلص من القنواب المعدنية خاصة شوائب الحديدوز وينتج سطح غير نشط نظيف (Inactive clean surface)

٢-٢-٢-٢ بالقلويات (Alkali wash) حيث يجري غسل مادة الإيمصاص المدعمة بواسطة هيدروكسيد البوتاسيوم ٢٠% فتؤدي لمنع تزييل القمم خاصة للأمينات التي تحتجز جزئيا على سطح المادة للدعامة الغير معاملة .

٢-٢-٣-٢ أو بمادة داي ميثيل داي كلوروسيلان ذاتية في التلويـن (Dimethyl dichloro silan /toluene) وتجري هذه المعاملة للمواد الدعامة وأيضا الأعمدة الزجاجية الغير معبئة بهدف إزالة نشاطات مجموعة السلائول نتيجة تحولها إلى سيليل إيثر (Silyl ether) فتمنع ظهور القمم المزيلة (Tail peaks) خاصة للمركبات القطبية عالية الإتبهار كتفاعل مجموعتي هيدروكسيل متجاورتين كما تمثلها المعادلة التالية :



٢-٢-٤-٢ الغسيل بالحمض والقلوي : حيث يجري الغسيل بالحمض كما سبق ثم بالقلوي وذلك بغرض التخلص من معادلة الأماكن الحامضية المتكونة عقب الغسيل بالحامض .

٢-٢-٥-٢ الغسيل بـحمض الفوسفوريك وذلك بهدف فصل الأحماض الدهنية الطيارة على صورة حرة لإزالة القمم المزيلة فمن الضروري أن تكون المادة الدعامة المدعمة حامضية أو خاملة تماما .

٢-٣- مقاومة ميكانيكية (Mechanical strength) فيجب وان تتميز المادة الدعامية بقوة مقاومة ميكانيكية حتى تتمكن حبيبات مادة الإنمصااص من مقاومة النحات فلا تنفرد منها فتات صغيرة تؤدي بدورها الي إحكام سد المسافات البينية فتعوق بدورها سلامة سريان الغاز الحامل .

٢-٤- يجب وأن تتميز بدرجة ثبات حراري عالية فكلما أرتفعت درجة الحرارة التي تتحملها كلما كانت المادة أفضل خاصة مع طرق التحليل والتي تستلزم درجات حرارة عالية .

٢-٥- ويتم ملئ العمود وذلك بعد وضع سدادة من الصوف الزجاجي في إحدى طرفي العمود (Glass wool plug) بقاعدة العمود لمنع تسرب مادة الحشو أثناء التعبئة ثم تتم إضافة المادة المدعمة تدريجيا وعلى دفعات (Portions) مع الترييت (Tapping) على جدار العمود بأنبوبة من الورق المقوي (كلرتون) و بانتظام بعد كل إضافة لتأخذ وضعها في العمود كما يجب وألا يزيد السترييت في مرة عن أخرى حتى لا تنضغط إحدى دفعات الحشو عن الأخرى وتصبح عالية التحميل في هذه الدفعة بهذه المنطقة أو العكس فتصبح هشة مما يعطي في النهاية نتائج مضللة وبتمام ملئ العمود يتم وضع سدادة أخرى من الصوف الزجاجي بالنهاية الأخرى للعمود .

أما في حالة الأعمدة الملفوفة (Coiled) أو الحلزونية فيتم ملئها بمساعدة شط الهواء من الطرف الأخر للعمود وهنا يتم الملء تحت تفريغ هواء (Vacuum) ويجب ملاحظة أن كل دفعة أضيفت تم سحبها بالهواء ،أخذت موضعها تماما .

ويجب ترك فراغين بكتنا نهايتي العمود بدون ملء أو حشو للتمدد الناجم عن وضع العمود بعد ذلك في درجات حرارة عالية بالفرن حيث أن التعبئة تمت على درجة الحرارة المنخفضة وبالتالي لا يحدث إيماء للعمود (Column bleeding) حيث تملئ هذه الفراغات (Dead volumes) بصوف زجاجي معامل (Silanized glass wool) .

ومن الأهمية بمكان الأخذ في الإعتبار أن المادة المدمصة المدعمة التي تم حشوها قد تكون بمفردها أو بعد تغطيتها بالطور السائل وفي الحالة الثانية فتم عملية التغطية (Coating) بإحدى الطرق التالية :

٢-٥-١ طريقة الكأس (Beaker technique) :

حيث يتم خلط المادة المدعمة لتغطيتها بالطور السائل والذائب في مذيب مناسب تبعاً لنوعه في كأس حيث تضاف المادة على دفعات مع التقليب المستمر الجيد ثم يتم تبخير المذيب بالهواء أو النيتروجين . ويجب الحذر أثناء التقليب لعدم تكسير الحبيبات خاصة إذا ما كانت مادة الحشو غير مقاومة للنحات وقوة مقاومتها الميكانيكية منخفضة .

ومن أمثلة الأطوار السائلة بوليمرات السيليكون مثل شحم السيليكون (Silicone grease) وصمغ السيليكون (Silicone rubber gum) ومن أمثلتها القطيية : OV-1 OV-101 SE-31 DC-200 . حيث يتم حساب نسبة المادة المدعمة (المائلة) واللازمة لمليء العمود و بالتالي نسبة الطور السائل اللازمة لكمية المادة المدعمة كما يلي :

وزن الطور السائل = وزن مادة الحشو . النسبة المئوية لتجهيزها
وزن المادة المدعمة = وزن مادة الحشو المطلوبة - وزن الطور الثابت
فعلي سبيل المثال عندما يراد تحضير ٥٠ جرام من مادة حشو ١٠ %
SE-30% :

وزن الطور الثابت = وزن مادة الحشو المطلوبة (٥٠ جرام) . % للتجهيز
 $50 = 100/10 \times 50$
وزن مادة الحشو = وزن مادة الحشو المطلوبة : ٥٠ جرام - وزن الطور الثابت : ٥٠ جرام
 $50 - 50 = 0$ جم

أما إذا كان الطور السائل خليط من مركبين سائلين مثل ١٥ % من الطور السائل OV-17 و ١٩,٥ % من الطور السائل الثاني (OV-210) فيكون :

وزن الطور السائل OV-17 = $50 \times 1,5 \% = 0,75$ جم
وزن الطور السائل OV-210 = $50 \times 19,5 \% = 9,75$ جم

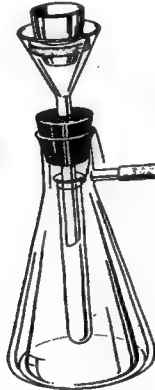
وزن مادة الحشو =
وزن مادة الحشو المطلوبة : ٥٠ جرام - وزن الطور الثابت : $9,75 + 0,75 = 39,5$ جم

٢-٥-٢- طريقة الترشيح (Filtration technique) :

حيث يتم خلط مادة الحشو مع الطور السائل والمذاب في مذيب مناسب وذلك علي ورق ترشيح فوق قمع بخنر أو توضع مادة الحشو علي ورق ترشيح ثم يصب عليها الطور الثابت والمذاب في المذيب المناسب ثم يتم سحب الهواء من القارورة المثبت عليها للقمع فيمر الطور السائل المذاب علي حبيبات مادة الإمتصاص وتفضل هذه الطريقة عند تحميل الطور السائل ونسبة تتراوح ١-٣ % علي المادة المدعمة ، شكل رقم (٧-١١) وتعد هذه الطريقة إمتداد لطريقة الكأس .

فعند تحميل ٢٥ جم من الجاز كروم (Gas Chrome Q) بواسطة ١٠ % من الطور السائل DC-200 وبحجم قدره ١٢٥ ملل من مذيب الكلوروفورم يكون :
حجم المذيب المقترح = ١٢٥-٢٥ = ٩٥ ملل

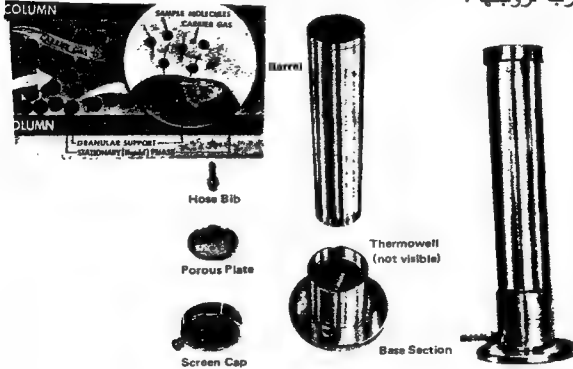
= (١٠ % X حجم المذيب الذي تم حوزة علي مادة الحشو (٣٠)) /
وزن المادة الملانة (المدعمة): ٢٥ جم + ٣٠ X ١٠ %) X ١٠٠
= ١٠,٧



شكل رقم (٧-١١): طريقة الترشيح لمعاملة مادة الحشو بالطور السائل

٢-٥-٣- طريقة الإسالة (Fluidization technique) :

ويستخدم هذا التكنيك مع الأطوار السائلة ذات القوام اللزج فيوضع الطور السائل في أسطوانة الميسيل (Fluidizer) ن شكل رقم (٧-١٢) حيث يدخل له تيار شديد من النيتروجين من قاع الميسيل بحيث يتخلل المادة المخلوطة بالداخل في نفس الوقت يتم توصيل مصدر حراري للمساعدة علي خفض درجة لزوجتها .



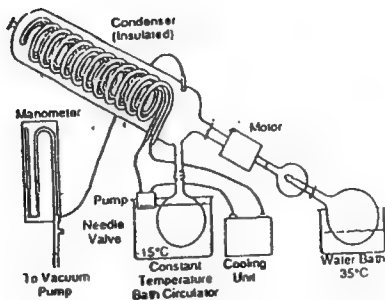
شكل رقم (٧-١٢): الميسيل وطريقة الإسالة

٢-٥-٤- طريقة إستخدام المبخر الدوراني (Vacuum rotary evaporation) :

وهنا يوضع الطور السائل بعد إذابته في المنيب المناسب تبعاً لتركيبه في دورق مورتنون (Morton flask) ثم تضاف إليه وزنة مادة الحشو :المادة المائلة ثم يثبت الدورق في الجهاز وهو غاطس في حمام الماء ويشغل الجهاز وهنا تحدث عمليتين في نفس الوقت :

- الأولى هي خلط كل من الطور السائل ومادة الحشو المدعمة المدمصة ويتجانس تام .

- والثانية عند دوران دورق مورتون في الحمام المائي يساعد علي التبخير تحت ضغط حتى لا يتأثر كلاهما .
- وتفضل هذه الطريقة عندما يراد تحميل المادة المائلة بطور سائل ونسبة كبيرة : ٥٠ % فأكثر . ولا تصلح هذه الطريقة مع مواد الحشو الهشة (Fragile) مثل الكروموسورب (Chromosorb W) حيث تؤدي لنحats وتشقق في مادة الحشو الدعامية عند دوران دورق مورتون في حمام الماء .



Vacuum Rotary Evaporator .

شكل رقم (٧-١٣) : خلط الطور السائل باستخدام الميخر الدوراني

٣-تهينة العمود (Column conditioning) :
يتم تهينة العمود والذي تم حشوه (Packing) بمادة الإدمصاص الدعامية سواء بمعاملتها أو بدون معاملتها بالطور السائل (Coating by Liquid phase) حتى يصبح جاهز لإستخدامه في الفصل بإحدى الطرق التالية :

٣-١-التهينة بالحرق الحراري (Heat curing treatment) :
وهنا يثبت العمود في فتحة الدخول فقط (Inlet port) في الفرن بينما تترك فتحة الخروج (Outlet port) والمودية للكاشف (Detector) حرة بالفرن وبهذه الطريقة فإن إدماء العمود لا يصل للكاشف بل يكون خروجه في الفرن .
وبمرور الغاز الحامل وبمعدل ٥٠-٦٠ ملل / دقيقة مع رفع درجة حرارة الفرن حتى ٤٠-٥٠ درجة مئوية أعلي من الدرجة التي يتم عليها التقدير ويستمر ذلك لمدة ٧٢ ساعة ويجب ألا تتعدى هذه الدرجة هذا المدى (درجة التقدير ٤٠-٥٠ م) حتى لا تتأثر مادة الحشو .

وتعد هذه التهينة كفيلا بالتخلص من الشوائب المتطايرة (Volatile impurities) وكلما زاد وقت التهينة كلما تلاشي تلوث الكاشف . كما تعد هذه الطريقة أساسية مع الأعمدة ذات مادة الحشو المغطاة بالأطوار السائلة التالية:

• DC-200

• QF-1

ولكنها ليست بذات درجة الأهمية من حيث إجرائها مع الأعمدة ذات ملدة الحشو المغطاة بالأطوار السائلة التالية:

• OV-1

• OV-17

• SP-2401

أما في حالة إستخدام كاشف الإنقاط الإلكتروني (Electron Capture Detector) (ECD) : فإن فترة التهينة بالحرق الحراري تستمر علي الأقل لفترة ثلاثة أيام وعلي درجة حرارة ٢٥-٥٠ م أقل من درجة الحرارة القصوي التي يتحملها الطور السائل (Liquid phase) .

و بعد الإنتهاء من فترة التهيئة يتم توصيل الطرف الآخر للعمود (فتحة الخروج) بالكاشف .

٣-٢- التهيئة بالسيلة (Silylation treatment) :

حيث يعامل العمود الذي تم حشوه بمادة الإنمصااص بواسطة مخلوط السيلة (Silylation mixture : Silyl 8) أو بواسطة مركب بيس -تراي ميثيل سيليل أسيتاميد (BSA : bis-trimethyl silyl acetamide) وذلك بغرض تقاعلها مع المناطق أو المواضع النشطة بالعمود فتؤدي إلى إزالتها حيث تقوم بتغطية أو سد (Block) هذه المواضع والتي يمكن وأن تدمص بعض من جزيئات المركب خاصة إذا ما كانت الأعمدة معدنية كعمود الألومنيوم كذلك أيضا تجنب تدهور مادة الحشو المألنة وبالتالي تجنب تدهور مكونات العينة المفصلة .

وتجري عملية السيلة والعمود مثبت أيضا في فتحة الدخول في الفرن بينما فتحة الخروج والتي تتصل بالكاشف تظل حرة في الفرن .
وتتم عملية السيلة من خلال الحقن بأربعة حقنات متتالية كل منها ٢٥ ميكروليتر سيليل ٨ على درجة حرارة ١٣٠ م ويفارق زمني قدره ثلاثون دقيقة مع ترك الجهاز يعمل بعد آخر حقنة وبفترة زمنية لا تقل عن ساعتين حتى يتسنى مرورها وإزالة الذائد منها خارج العمود .

وتفضل هذه المعاملة خاصة أثناء تحليل مركبات السيكلودايينات (كالألدرين والإندرين و) فتعمل وبصفة قاطعة على تقليل التريل (Tailing) .
وقد تجري عملية السيلة بعد التهيئة بالحرق فبعد نهاية فترة الحرق بالتسخين السابقة يتم ضبط درجة الحرارة العادية للتشغيل ثم تجري الحقنات كما سبق .

وعملية السيلة ليست ضرورية بالنسبة لحالة الأعمدة الزجاجية ولكن يمكن مصاحبته بمعاملة بواسطة ١٠% داي ميثيل داي كلوروسيلان الذائب في الطولين (Dimethyl dichloro silane) لمدة ١٥-٣٠ دقيقة ثم يغسل بالتولين ثم بالميثانول المطلق ويجفف ثم يعيأ العمود ويجري ما سبق أيضا مع الصوف الزجاجي المثبت بنهايتي العمود .

أما الأعمدة المعدنية كعمود الألومنيوم والمصاحبة لكاشف الميكروكولومتريك (Microcoulometric detector) تعامل مسبقا بمادة تريس

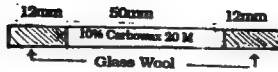
بيفينيل فوسفات (Tries-biphenyl phosphate) لتثبيط تفاعل فريدل وكرافت بواسطة الفوسفات فلا تحدث عملية ديهيدروكلورة (Dehydrochlorination). ويمكن إزالة مادة العمود بفرض إقلال من إلمصاص جزيئات المركبات المفصولة عليها .

٣-٣- التهينة بالترسيب ببخار الشمع (Carbowax vapor conditioning) : ويتم تهينة العمود بالترسيب ببخار الشمع لتقليل إلمصاص جزيئات المركبات المفصولة علي مادة العمود خاصة عندما يكون الهدف فصل مركبات هيدروكربونية عضوية أو فوسفورية عضوية محتوية علي الكبريت في جزيئاتها مثل جزيئات أفراد سموم عائلة الفوسفوثيوك فتعطي بذلك درجة إستجابة أكبر من ٧٥ % مع دقة فصل أكبر .

ويتم التهينة بوضع ٥٠ ملليجرام من ٢٠% شمع كربوني في أنبوب له نفس قطر العمود ، شكل رقم (٧-١٤) ويثبت في النهاية الأمامية للعمود ثم يتم توصيل العمود من الفتحة الأمامية الموجود بها الشمع الكربوني بالفنر بينما تترك فتحة الخروج حرة بالفنر ثم يمرر الغاز الحامل وبمعدل سريان ٥٠-٦٠ مل / دقيقة مع رفع درجة حرارة الفنر إلي ٢٣٠-٢٣٥ م .

وبعد الإنتهاء من فترة الترسيب لمادة بخار الشمع الكربوني في صورة غازية خلال ١٧ ساعة يتم إزالة الشمع المتبقي بالعمود بإستمرار سريان الغاز وبمعدل ٢٠ مل / دقيقة علي درجة الحرارة السابقة .

وتعطي هذه المعاملة نتائج جيدة تستمر لثلاثة شهور بعدها تقل دقة النتائج تدريجيا مع الوقت ومع الإستخدام الروتيني والمتكرر للعمود يمكن تهينته مرة أخرى ويتكرر ذلك عدة مرات تترسب علي العمود شموع وصبغات خاصة في البوصات الأولى منه مما يؤدي بدوره لإلمصاص بعض من جزيئات المركب المفصول عليه وهنا يكون الحل الأمثل هنا هو تفرغ وإزالة مادة الحشو المدمصة المدعمة في الست بوصات الأولى من العمود وإستبدالها بمادة حشو جديدة من نفس النوع .



Corbowax tube section



شكل رقم (٧-١٤): مكان وثبيت أنبوبة ترسيب بخار الشمع الكربوني

كيفية إختيار العمود الملائم للعمل بمعامل تحليل السموم :

يتوقف إختيار العمود الملائم للعمل علي نوع مكونات العينات المراد تحليلها في المعمل وخبرة الفني القائم بالتحليل (Chromatographer) مستندا في ذلك علي أن الأعمدة القطبية تستخدم في فصل المكونات القطبية فسي حين الأعمدة الغير قطبية تستخدم لفصل المركبات الغير قطبية (Like separates like) حيث ترتبط المواد القطبية بقوة أكبر بالطور الثابت القطبي عن المركبات الغير قطبية وفي نفس الوقت تحجز المركبات الغير قطبية بدرجة أكبر علي الطور الثابت الغير قطبي أو الأقل قطبية عن المركبات القطبية ومن هنا نحصل علي فصل مناسب بإستخدام طور ثابت غير قطبي أو ذو قطبية قليلة لمكونات مخلوط يتكون من مركبات تختلف في درجة قطبيتها . وعموما يختار الطور السائل الذي ينجح في فصل جميع مكونات مخلوط العينة تزداد

صعوبة مشكلة إختيار الطور العائل ولهذا يجب على الباحث أو الفني القائم بالتأليل على الرد على الأسئلة التالية لتأديد نوعية أي عمود يستخدم في المعمل :

- هل العمود أو العمودان أو الأعمدة المختارة لملاءمتها للعمل في المعمل تكمل بعضها البعض من حيث سد احتياجات العمل الروتينية بالمعمل تجاه مجموعة سموم كيميائية معينة من حيث قدراتهم على فصل عدد كبير من أفراد هذه المجموعة مع أقل تداخل ممكن بين منحنيات الفصل (Peaks) ؟

فعلني سبيل المثال العمودين التاليين :

10 % DC-200

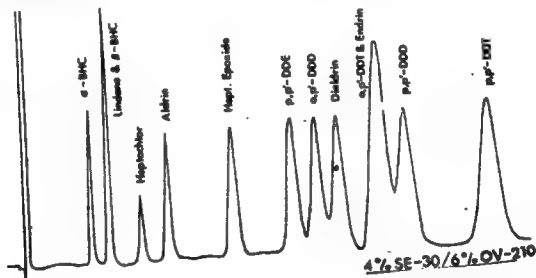
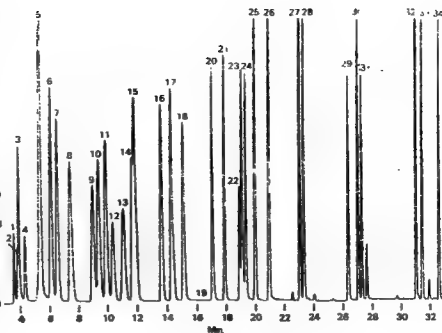
3 % OV-1

عمودان غير قطبيين لذا فقدرتهم محدودة من حيث كفاءة فصل المركبات الهيدروجينية الهالوجينية كالكلور مثلاً في العينات البيئية والبيولوجية كالعينات الحيوانية والبشرية فتعطي منحنيات متداخلة مع مركبات أخرى ، شكل رقم (٧-١٥) .

والأعمدة التالية يوصي بها في تأليل متبقيات السموم الهيدروكربونية العضوية والسكلوداينات والنتراسكلينات :

- عمود أقدم معبأ بمادة كروموسورب ج ١٠٠-١٢٠ مش عالي الإمصااص ومعامل بطور سائل : 1%OV-101 .
- عمود أقدم معبأ بمادة كروموسورب ج ١٠٠-١٢٠ مش عالي الإمصااص ومعامل بطور سائل : 1.5 % OV-17 .
- عمود أقدم معبأ بمادة كروموسورب ج ١٠٠-١٢٠ مش عالي الإمصااص ومعامل بطور سائل : 2% OV-101 .

- 1 Dichlorodifluoromethane
ID: unknown
- 2 Chloromethane (ID: unknown)
- 3 Vinyl chloride (ID: unknown)
- 4 Bromomethane (ID: unknown)
- 5 1,1-Dichloroethylene (2.4 µg)
- 6 Methylene chloride (4.0 µg)
- 7 trans-1,2-Dichloroethylene (1.9 µg)
- 8 1,1-Dichloroethane (2.1 µg)
- 9 cis-1,2-Dichloroethylene (1.9 µg)
- 10 Chloroform (5.8 µg)
- 11 Bromochloromethane (5.8 µg)
- 12 1,1,1-Trichloroethane (2.4 µg)
- 13 Carbon tetrachloride (7.2 µg)
- 14 Benzene (0.4 µg)
- 15 1,2-Dichloroethane (1.9 µg)
- 16 Trichloroethylene (2.2 µg)
- 17 1,2-Dichloropropane (1.4 µg)
- 18 Bromodichloromethane (5.8 µg)
- 19 2-Chloroethanol ether (1.4 µg)
- 20 trans-1,3-Dichloropropene (1.4 µg)
- 21 Toluene (0.4 µg)
- 22 cis-1,3-Dichloropropene (0.8 µg)
- 23 1-Chloro-2-bromopropane (2.3 µg)
- 24 1,1,2-Trichloroethane (2.0 µg)
- 25 Tetrachloroethylene (2.9 µg)
- 26 Dibromochloromethane (10.7 µg)
- 27 Chlorobenzene (0.8 µg)
- 28 Ethylbenzene (0.5 µg)
- 29 Bromoform (16.5 µg)
- 30 1,4-Dichlorobutane (1.4 µg)
- 31 1,1,2,2-Tetrachloroethane (3.3 µg)
- 32 1,3-Dichlorobenzene (1.0 µg)
- 33 1,4-Dichlorobenzene (1.2 µg)
- 34 1,2-Dichlorobenzene (0.8 µg)



شكل رقم (٧-١٥) : نمط إزاحة لعمودين كروماتوجرافيين

والسؤال الثاني : والذي يتبادر إلي ذهن الفني هو : هل نمط الإزاحة (Elution pattern) للعمودين أو الأعمدة المختارة والمركبات التي ستفصل بها منفصلة بوضوح كافي أم لا ؟

والسؤال الثالث : هل زمن التأخير (R_1) أو قيم زمن التأخير النسبي (RR_1) الخاصة بهذه الأعمدة المختارة تحقق التعريف الجيد للمنحنيات الناتجة وبسهولة ؟

والسؤال الرابع : هل يمكن إستخدام أحدهم أو كلاهما أو الثلاثة مثلا بغرض الحصول علي أعلي حساسية مع أقل زمن ممكن لمراعاة الناحية الإقتصادية ؟

والسؤال الخامس :هل لهذه الأعمدة المختارة أو لأيهم فترة أطول وهو ما زال متمتع بحالة جيدة أم لا ؟

أمثلة لمواد الإنمصاص الشائعة في حشو الأعمدة (Packing material):

: Solid support

تختلف المواد المعبأة والمستخدمة في حشو الأعمدة : الدعامة الصلبة من حيث طبيعة تكوينها الكيميائي وتفاوت درجة قطبيتها ومن أمثلتها :

١-كروموسورب (Chromosorb) :

الكروموسورب تراب كفري (Diatomaceous) في هيئة بوليمر منقّب ينخل لأحجام في المدى ١-٤ ميكرون تستخدم في أعمدة الكروماتوجرافي ومصمم لفصل مدي متفاوت من المركبات الكيميائية حيث يظهر فاعلية عالية عند تغليفه (Coating) بالطور السائل خاصة عند استخدامه في الأعمدة الشعرية (Capillary columns).

ويقسم الكروموسورب تبعاً لنوعية غسيله إلى :

١-١-كروموسورب-P : acid wash : AW (Chromosorb-P) :

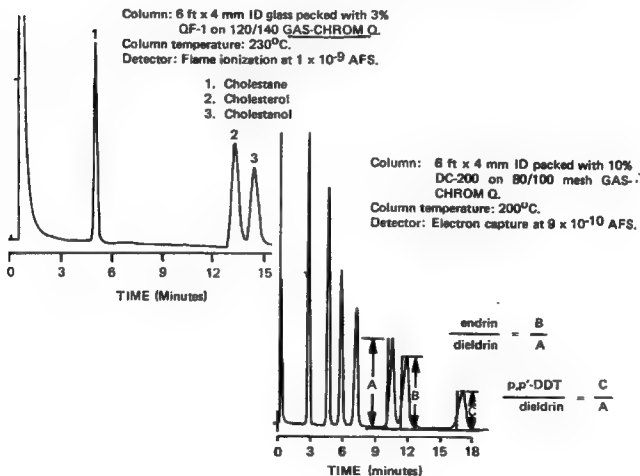
كروموسورب-P بوليمر يتكون من (C22 fire brike) دياتومي تم غسيله بمحلول حامضي ولونه بنفسجي الغازي ويستخدم في أعمدة الكروماتوجرافي الغازي حيث يحدث الفصل بها على السطح ولهذا تتوقف كفاءة الفصل به على مساحة سطح سطحه الخارجي وصفاته التركيبية والطبيعية وتتراوح حجم حبيباته في المدى بين ٨٠-١٠٠ مش ويستخدم في فصل الهيدروكربونات العضوية ويمكنه حمل ٣٥ % من الطور السائل ويستخدم كبديل لمادة الإنمصاص أناكروم (Anakrom-W) أو جاز كروم (Gas chrom-R).

١-٢-كروموسورب-AW : acid wash : AW (Chromosorb-AW) :

كروموسورب-AW بوليمر دياتومي تستخدم في أعمدة الكروماتوجرافي الغازي حيث يحدث الفصل بها على السطح ولهذا تتوقف كفاءة الفصل به على مساحة سطح سطحه الخارجي وصفاته التركيبية والطبيعية. وتم غسيله بمحلول حامضي وتتراوح حجم حبيباته في المدى بين ٨٠-١٠٠ مش ويستخدم في فصل الهيدروكربونات العضوية ويمكنه حمل ٢٥ % من الطور السائل ويستخدم كبديل لمادة الإنمصاص أناكروم (Anakrom-U) أو جاز كروم (A) (Gas chrom-A).

١-٣- كروموسورب (Chromosorp-AWP) :

كروموسورب بوليمر دياتومي ويستخدم في أجهزة الكروماتوجرافيا الغازي حيث يحدث الفصل بها على السطح ولهذا تتوقف كفاءة الفصل به على مساحة سطح مسطحه سطحه الخارجي وصفاته التركيبية والطبيعية . تم غسله بمحلول حامضي ثم أجريت له عملية سيللة وتتراوح حجم حبيباته في المدى بين ٨٠-١٠٠ مش أو ١٠٠-١٢٠ مش ويستخدم في فصل الألكالويدات والإسترويدات و أحماض المرارة ويمكنه حمل ٢٠-٢٢ % من الطور المائل ويستخدم كبديل لمادة الإنمصااص أناكروم (Anakrom-Q) أو جاز كروم (Gas chrom-Q) ، شكل رقم (١٦-٧) .



شكل رقم (١٦-٧): فصل الميكلوداينات ومركبات حيوية أخرى

١-٤- كروموسورب (Chromosorp-GHP) :

كروموسورب بوليمر دياتومي تستخدم في أعمدة الكروماتوجرافي الغازي حيث يحدث الفصل بها علي السطح ولهذا تتوقف كفاءة الفصل به علي مساحة مسطح سطحه الخارجي وصفاته التركيبية والطبيعية . و تم غسيله بمحلول حامضي وتتراوح حجم حبيباته في المدى بين ٨٠-١٠٠ مش يستخدم في فصل السموم والملوثات البيئية القطبية ويمكنه حمل ٥ % من الطور السائل .

١-٥- كروموسورب (Chromosorp-DMCS) :

كروموسورب بوليمر دياتومي تستخدم في أعمدة الكروماتوجرافي الغازي حيث يحدث الفصل بها علي السطح ولهذا تتوقف كفاءة الفصل به علي مساحة مسطح سطحه الخارجي وصفاته التركيبية والطبيعية و تم غسيله بمحلول حامضي ثم أجريت له عملية سيللة بواسطة مركب داي ميثيل داي كلورو سيليل وتتراوح حجم حبيباته في المدى بين ٨٠-١٠٠ مش يستخدم في فصل السموم والملوثات البيئية الهيدروكربونية العضوية والسموم متوسطة القطبية .

١-٦- كروموسورب-T (Chromosorp-T) :

كروموسورب T بوليمر دياتومي تستخدم في أعمدة الكروماتوجرافي الغازي حيث يحدث الفصل بها علي السطح ولهذا تتوقف كفاءة الفصل به علي مساحة مسطح سطحه الخارجي وصفاته التركيبية والطبيعية ومدعم بمادة تيفلونية (Teflon) وتتراوح حجم حبيباته في المدى بين ٤٠-٦٠ مش ولهذا لها مساحة مسطح كبير جدا ويستخدم في فصل السموم والملوثات البيئية الهيدروكربونية العضوية والغازات الكبريتية وأكاسيد الكبريت والميركاتانات والهيدرازينات والهالوجينات . ويمكنه حمل ٥ % من الطور السائل . وتبعاً لدرجة مستوي حبيباته يباع تجارياً تحت أسماء تجارية مختلفة

١-٧- كروموسورب-١٠١ (Chromosorp-101) :

كروموسورب ١٠١ بوليمر دياتومي متقرب تستخدم في أعمدة الكروماتوجرافي الغازي حيث يحدث الفصل بها علي السطح ولهذا تتوقف

كفاءة الفصل به علي مساحة مسطح سطحه الخارجي وصفاته التركيبية والطبيعية والذي لا يحتاج إلي تغطية (Coating) إلا أن التغطية تقلل من زمن الاستبقاء للسموم والملوثات البيئية .

وصفاته القاعدية تغطيه موائمة منخفضة تجاه المركبات المحتوية علي مجاميع هيدروكسيل حيث زيادة محتوى مجاميع الهيدروكسيل وتحركها قريبا من بعضها وهو ما يقلل وقت التأخير (الحبس) لها .

ويعطي فصل جيد و كافي من حيث قمم المنحنيات الحادة المتباعدة مع جزيئات السموم والملوثات البيئية الكحولية والإسترية والكتونية والإيثيرية والفينيل كلوريد والإستيرين والمنثيات الكلورونية .

كما يعد هذا العمود فعال عند تحليل الكحولات في عينات الدم وممثلات السموم في عينات اليوريا وكذلك الأمونيا في السوائل الحيوية ،

كذلك تعد منه مصائد (Traps) للسموم والملوثات الهيدروكربونية العضوية خاصة المتطايرة من المكون البيئي : الهواء ، شكل رقم (٧-١٧) . كما تتميز أعمدته بعدم حدوث تفاعل تداخلي علي سطحه لذا لا يظهر تذييل (Tailing) مع السموم الأكسجينية كالكحولية والفينولات والأحماض .

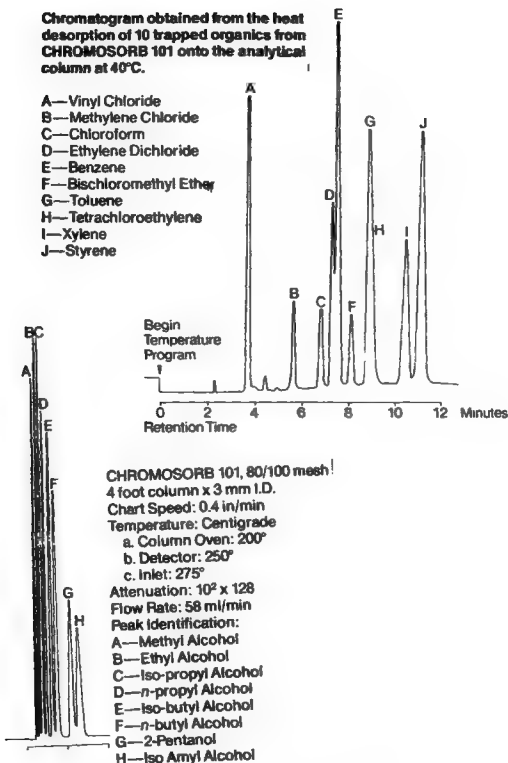
١-٨- كروموسورب-١٠٢ (Chromosorp-102) :

كروموسورب -١٠٢ بوليمر دياتومي متقرب وتكوينه المتقرب من النوع الخلوي المفتوح (Open cell variety) وهو ما يتيح لجزيئات السموم المفصولة دخولها وتخللها بسهولة كذلك تحميل الأطوار السائلة العالية التحميل وهو ما يجعل وقت التأخير عالي نسبيا ويمكن خفضها بتغليفها بالطور السائل .

وتستخدم في أعمدة الكروماتوجرافي الغازي حيث يحدث الفصل بها علي السطح حيث تبلغ مساحة مسطحه حوالي ٣٠٠-٤٠٠ متر مربع /جم ولهذا تتوقف كفاءة الفصل به علي مساحة مسطح سطحه الخارجي وصفاته التركيبية والطبيعية والذي لا يحتاج إلي تغطية (Coating) إلا أن التغطية تقلل من زمن الاستبقاء للسموم والملوثات البيئية .

Chromatogram obtained from the heat desorption of 10 trapped organics from CHROMOSORB 101 onto the analytical column at 40°C.

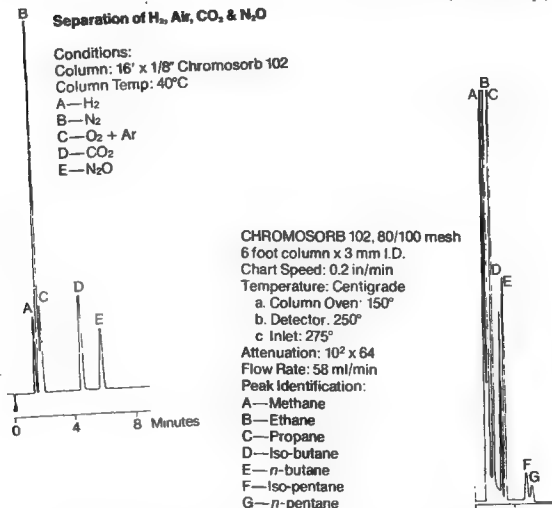
- A—Vinyl Chloride
- B—Methylene Chloride
- C—Chloroform
- D—Ethylene Dichloride
- E—Benzene
- F—Bischloromethyl Ether
- G—Toluene
- H—Tetrachloroethylene
- I—Xylene
- J—Styrene



شكل رقم (٧-١٧) : أمثلة للمركبات والتي تفصل بكفاءة علي الكروموسورب ١٠١

ويمكن إستخدامه في فصل الملوثات البيئية الغازية الخفيفة والثابتة ذات الوزن الجزيئي المنخفض كالكحولات والإسترات والجليكولات والهيدروكربونات والفينيل كلوريد والنيتروجين وأكسيد النيتروز وثاني أكسيد الكربون وكلور بنتا فلور إيثان وأوكتا فلور ميثان والفلورتراي كلورميثان ، شكل رقم (٧-١٨) .

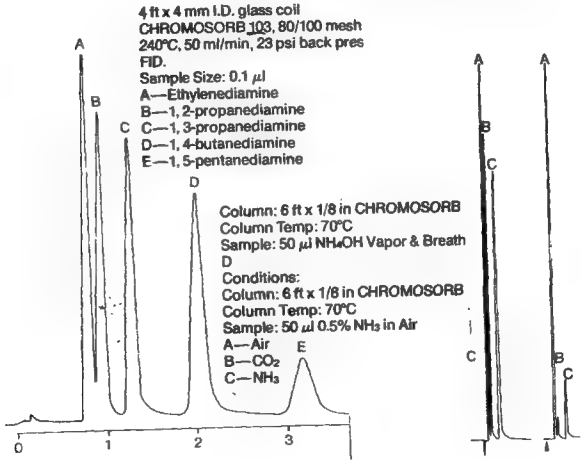
وتركيبه الكيميائي (Styrene-divinyl -benzene copolymer) وحببته صلبة قاسية لها ثبات عالي يتيح لها الإستخدام مع الحرارة العالية ٢٥٠ م (Isothermally) .



شكل رقم (٧-١٨) : أمثلة للمركبات الشائعة الفصل علي عمود الكروموسورب ١٠٢

٩-١- كروموسورب ١٠٣ (Chromosorb 103) :

وهو بوليمر بولي أروماتي متقرب طور خصيصا لفصل جزيئات السموم والملوثات البيئية القاعدية والأمينية والأميدية والهيدرازينات والكحولات والكيوتونات والفوسفينات والزرنيخ كما يمكن إستخدام أعينته في إمتصاص الميثيل أمين من الغازات الخفيفة كالأمونيا فيمكن به تتبع أجزاء في المليون من الأمونيا ومركبات الزرنيخ والفوسفين والإيثانول أمين والداي ميثيل أمين والداي أيزوبروبيل أمين والأيزوبروبيل أمين والبروبيلين إيمين وكذلك تصيد المركبات الحامضية كحمض الفورميك من الهواء الجوي .
كذلك يمكن إستخدامه في تحليل ن-ميثيل -٢-بيروليدين وحمض الهيدروسيانيك والبيردين ، شكل رقم (٧-١٩) .



شكل رقم (٧-١٩): أمثلة للمركبات المفصولة على عمود الكروموسورب

١٠٣

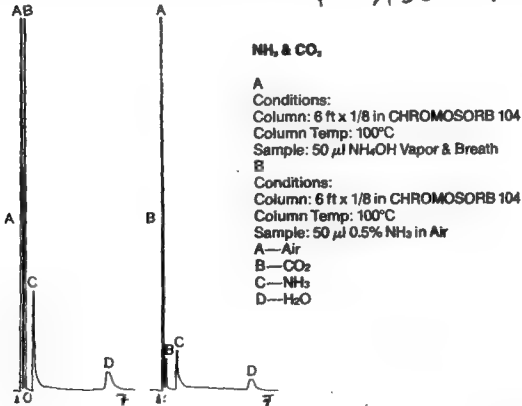
١٠-١- كروموسورب ١٠٤ (Chromosorb 104) :

وتركيبه كريزن : أكريلونيتريل داي فينيل بنزين (Resin : Acrylonitrile divinyl benzene) وله مسطح عالي التقطية .

كما يتمتع بصفات تحليلية عالية بالنسبة للغازات المحيطة متعددة الأنواع (Ambient) خاصة أنه يتحمل درجات الحرارة العالية .

ويستخدم في تحليل السموم ومبيقاتها من النتريلات و الهيدروكربونات والنيترو برفينات وكيريتيد الهيدروجين كذلك الملوثات البيئية كثنائي أكسيد الكبريت وثنائي أكسيد الكربون والفينيل كلوريد و الفينيلدين كلوريد (Vinylidene chloride) .

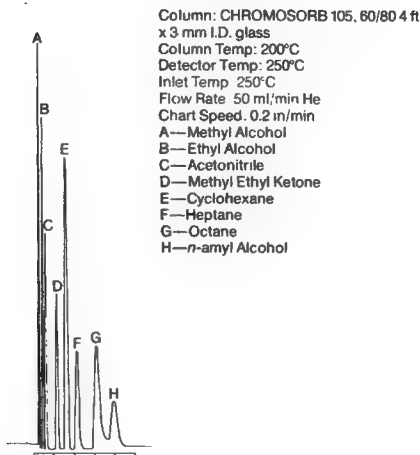
وهو عمود فعال لتحليل وفصل المركبات المحتوية على مستويات منخفضة من الكبريت كما أنه يخرج المأكانات المشبعة أولاً ثم المركبات الغير مشبعة في نفس الوقت غير مناسب لفصل الأحماض الدهنية المشبعة والغير مشبعة ، شكل رقم (٧-٢٠) .



شكل رقم (٧-٢٠): كروماتوجرامات فصل علي عمود الكروموسورب ١٠٤

١١-١- كروموسورب ١٠٥ (Chromosorb 105) :

وهو مادة إمصاصة بيضاء هشة سهلة السحق (Friable) وهي ريزن (Cross linked poly aromatic resin) ذات مسطح سطحي كبير ٦٠٠-٧٠٠ متر مربع /جم . وله فاعلية عالية لفصل مركبات الأمونيوم الرباعية من الأنسجة البيولوجية وكذلك فصل الأحماض الكربوكسيلية من المحتوي الإستري كما يستخدم كمصيدة لجمع المواد المتطايرة من الفضاء (Headspace) والمواد المتطايرة من مصادرها ، شكل رقم (٧-٢١) .

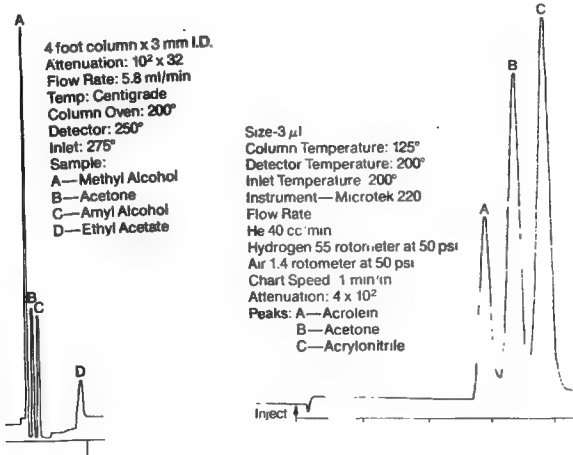


شكل رقم (٧-٢١): كروماتوجرامات للمركبات المفصولة علي
الكروموسورب ١٠٥

١٢-١- كروموسورب ١٠٦ (Chromosorb 106) :

وهو ريزن بشكل حبيبات صلبة قاسية (Cross linked Styrene-divinyl benzene) له مساحة مسطح عالية تتراوح بين ٧٠٠-٨٠٠ متر مربع /جم . ونتيجة لكون سطحه غير قطبي فإنه يؤخر جزيئات السموم والملوثات البيئية العضوية الغير قطبية لمدة أطول من مثيلتها القطبية . وأعمده ثابتة حراريا وحتى درجة ٢٥٠ م° .

كما يستخدم كمصيدة للسموم والملوثات البيئية العضوية المأخوذة من هواء المن والمياه والفضاء ، شكل رقم (٧-٢٢) .



شكل رقم (٧-٢٢): أمثلة للمركبات المفصولة على الكروموسورب ١٠٦

١٣-١- كروموسورب ١٠٧ (Chromosorb 107) :

وهو مادة لئمصااص قطيية (Cross linked acrylic ester) بهيئة حبيبات صلبة قاسية وهو ما يسهل تعبئة الأعمدة بها .
وتتميز بمساحة مسطح كبير ٤٠٠-٥٠٠ متر مربع /جم . واعمدته فعالة لفصل الملوئاث متوسطة القطيية عموما كالملوئاث الكبريتية والفورمالدهيد كما يستخدم كمصيصة لتصيد وتحليل القينيل أسيتات من الهواء الجوي ، شكل رقم (٧-٢٣) .

Sulfur Gases & H₂O

Conditions:

Column: 6 ft x 1/8 in CHROMOSORB 107

Column Temp: 80°C

A—Air

B—CO₂

C—H₂S

D—COS

E—Propane

F—SO₂

G—H₂O

Separation of Various Compounds on CHROMOSORB 107

80/100 mesh, 200°C isothermal, 40 ml/min He, 4 ft x 3 mm I.D. glass U tube, 0.1 µl sample, FID, inlet 185°C.

A—Methyl Formate

B—Ethanol

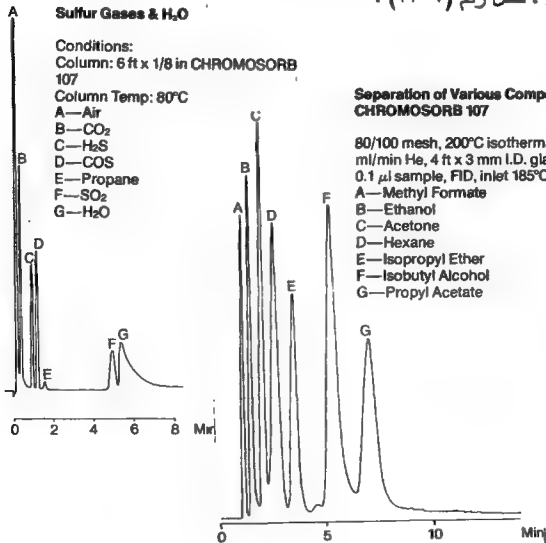
C—Acetone

D—Hexane

E—Isopropyl Ether

F—Isobutyl Alcohol

G—Propyl Acetate



شكل رقم (٧-٢٣) : أمثلة للمركبات المفصولة علي الكروموسورب ١٠٧

والجدول التالي يبين قيم وقت الاستبقاء المطلق والنسبي لبعض الملوثات البيئية :

جدول رقم (٧-٥) : قيم وقت الاستبقاء المطلق والنسبي لبعض الملوثات :

١.٨	١.٧	١.٦	١.٥	١.٤	١.٣	١.٢	١.١	كروموسورب/ملوث
٠.٣٩ صفر	٠.٤٠ صفر	٠.٤٧ صفر	٠.٣٤ صفر	٠.٣٤ صفر	٠.٣٤ صفر	٠.٤٧ صفر	٠.٤٧ صفر	هواء
٠.٤٦ ٠.١٣	٠.٥٠ ٠.١٣	٠.٦٩ ٠.١٣	٠.٤٣ ٠.١١	٠.٣٨ ٠.١٦	٠.٣٧ ٠.١١	٠.٥٣ ٠.١٥	٠.٥١ ٠.١١	ميثان CH ₄
٠.٨٠ ٠.٧٧	٠.٩٢ ٠.٦٩	١.٠٥ ٠.٣٤	٠.٦٩ ٠.٤٤	٠.٦٣ ١.١٦	٠.٤٧ ٠.٤٦	٠.٧٧ ٠.٤٠	٠.٧١ ٠.٣٦	ثاني أكسيد الكربون CO ₂
٠.٩٢ ١.٠	١.١٥ ١.٠	٢.١٦ ١.٠	١.١٤ ١.٠	٠.٦٣ ١.٠	٠.٦٢ ١.٠	١.١٧ ١.٠	١.٢٢ ١.٠	إيثان C ₂ H ₆
٠.٨٥ ٠.٨٧	١.٠٣ ٠.٨٤	١.٦٩ ٠.٧٢	٠.٩٥ ٠.٧٦	٠.٥٩ ١.٠	٠.٥٦ ٠.٧٩	٠.٩٨ ٠.٧٥	١.٠١ ٠.٧٤	إيثين C ₂ H ₄
١.٣٨ ١.٨٧	١.٥٢ ١.٤٩	١.٥٦ ٠.٦٤	١.٠٨ ٠.٩٣	٠.٩٢ ٢.٣٢	٠.٦٠ ٠.٩٣	٠.٩٦ ٠.٧٢	١.٠ ٠.٧٣	إيثانين C ₂ H ₂
٠.٨٣ ٠.٨٣	٠.٩٢ ٠.٧٩	١.٢٤ ٠.٤٦	٠.٧٨ ٠.٥٥	٠.٦٤ ١.٢٠	٠.٥٢ ٠.٦٤	٠.٨٤ ٠.٥٦	٠.٨٤ ٠.٥٣	أكسيد نيتروز N ₂ O
١.٩٣ ٠.٥٧	٠.٩٩ ٠.٧٩	١.٦١ ٠.٦٧	٠.٨٣ ٠.٦١	٠.٤٠ ٠.٢٤	٠.٥٠ ٠.٥٧	٠.٨١ ٠.٥٢	٠.٨٥ ٠.٥٤	SF ₆
١.٩٣ ٢.٩١	٢.١٩ ٢.٣٩	٢.٧٧ ١.٣٦	١.٨٣ ١.١٨	١.٦٢ ٥.١٢	٠.٤٨ ٠.٥٠	١.٧٥ ١.٧٧	١.٨١ ١.٧٤	كبريتيد الهيدروجين H ₂ S
٢.١٣ ٢.٢٨	٢.٧٢ ٣.٠٩	٤.٦١ ٢.٤٥	٢.٥٦ ٢.٧٨	١.٤٢ ٤.٣٢	١.٢٧ ٣.٣٢	٢.٤٣ ٢.٦٨	٢.٥٨ ٢.٧٠	CO ₂
٨.٠٠ ١٤.٤	١٠.٦ ١٣.٦	يتفاعل	٥.١٥ ٦.٠١	يتفاعل	٠.٤٧ ٠.٤٦	يتفاعل	يتفاعل	ثاني أكسيد الكبريت SO ₂
٢.٤٧ ٣.٩٢	٣.٥٢ ٤.١٦	٧.٧٣ ٤.٣٠	٣.٦٥ ٤.١٤	١.٢٠ ٣.٤٤	١.٣٦ ٣.٦٤	٣.٢١ ٣.٧٢	٣.٦٤ ٤.٠٣	بروبان C ₃ H ₈
٢.٣٨ ٣.٧٣	٣.٥١ ٣.٧٥	١.٦٤ ٤.١٥	٣.٣٧ ٣.٦٥	١.٣٩ ٣.٧٩	١.٣٦ ٤.٢٠	٢.٩٥ ٢.٦٤	٢.٢٨ ٢.٢٧	بروبين C ₃ H ₆

٢-جازكروم (Gas chrom) :

وهي مادة إدمصاص تصنع من التراب الكفري الأبيض المحتوي علي هياكل (Miniscule sk) للدياتومات والطحالب الميكروسومية (Microscopic algae) حيث جذرها عبارة عن سيليكات نقية متكلسة ومكثفة مع كميات صغيرة منقلورة (Fluoc) في صورة نقوب بيضاء .
وغالبا ما تستخدم مع ١٠ % أبيرون (Apieron) لفصل إسترات الميثيل للأحماض الأمينية والأحماض الدهنية خاصة مع كاشف اللهب المتأين (Flame Ionization Detector : FID) ومن أمثلتها :

٢-١-جازكروم أ (Gaschrom A) :

ويستخدم بعد غسله بالحمض لإزالة كتل الملوثات الغير عضوية ثم الغسيل بالماء لمعادلة الحمض الذائد .

٢-٢-جازكروم ب (Gaschrom P) :

عبارة عن جازكروم أ ولكن ثم غسله بقلوي لإزالة كتل الملوثات الغير عضوية ثم الغسيل بالماء لمعادلة القلوي الذائد .

٢-٣-جازكروم ز (Gaschrom Z) :

ويصنع بمعاملة جازكروم أ بمركب داي ميثيل داي كلوروسيلان لعزل المناطق النشطة علي أسطح المادة .

٢-٤-جازكروم ر (Gaschrom R) :

ويصنع من التراب الكفري ولكنه يختلف عن التراب الكفري الأبيض فحبيباته حمراء متكلسة وله مساحة مسطح ٤ متر مربع/جم وتستخدم مع السموم الهيدروكربونية العضوية الغير قطبية . وعند غسله بحامض يسمى جازكروم ر أ (Gaschrom R.AW) في حين يسمى (Gaschrom R2) عندما يتم غسله بحامض ثم يعامل بمركب DMCS .

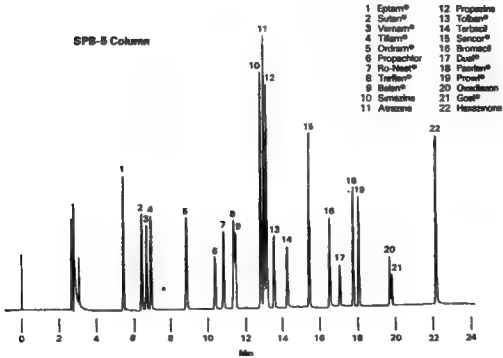
٢-٥- جازكروم Q (Gaschrom Q) :

حيث يتم نخله بعناية (٨٠/٦٠ أو ١٠٠/٨٠ أو ١٢٠/١٠٠ أو ١٤٠/١٢٠ مش) ويعامل سطحه لعزل الشوائب والمراكز النشطة وعزل المواد المحفزة لإتهيار متبقيات السموم كما يمتاز بعدم وجود تزييل .
وستخدم مع الطور السائل :

▪ 3% QF-1

▪ 10 % DC-200

ويفضل في فصل السموم الهيدروكربونية البارافينية وكذلك المواد المضادة للإلتقاطات مثل ميثيل أو إيثيل سوكسيميد (methyl /ethyl suximide) والباربيتورات والكوليسترول ، شكل رقم (٧-٢٤) .



شكل رقم (٧-٢٤): أمثلة للمركبات المفصولة علي الجازكروم

٣-ديوراباك (Durapak) :

وتتكون من مجموعة دالة واحدة مرتبطة كيميائيا مع البوراسيل (Porasil) .
وتكون في صورة حبيبات كروية متقبة وتراوح كمية الطور السائل المرتبط
بها من ٢-٨ % وذلك تبعا لمدى درجة حبيباتها . وتفضل كمادة حشو
للأعمدة لسرعتها المثلى والتي تتراوح بين ٦-١٠ سم/ثانية عند معدل سريان
للغاز يتراوح بين ٦٠-١٠٠ ملل/ دقيقة بالأعمدة ذات القطر ٢.٥.

وعليه يتميز بالصفات التالية :

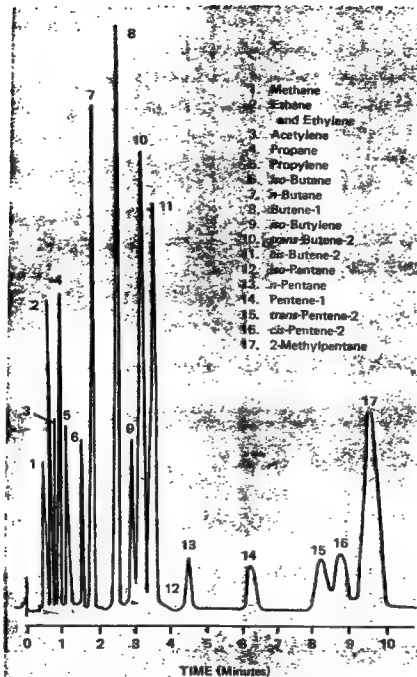
- سرعة تحليل تصل إلى ٥٠ صفيحة نظرية / ثانية .
- كفاءة فصل عالي بقمم حادة فكفاءتها لا تعتمد على ظروف العمل .
- لها القدرة على إعادة نفس النتائج .
- سهولة من حيث تعبئة (حشو) الأعمدة بها .

ويوجد للديوراباك عدة أنواع تختلف تبعا لدرجة قطبيتها، شكل رقم (٧-٢٥):

- OPN/Porasil C : متوسط القطبية ويستخدم لفصل المتبقيات المتفاوتة
???????

- N-Octane/ Porasil C قطبي ويستخدم لفصل الهيدروكربونات من ١-٥ ذرة كربون .

- Carbowax400/ Porasil غير قطبي ويستخدم لفصل المتبقيات القطبية .
- Carbowax400/ Porasil F : غير قطبي ويستخدم لفصل المتبقيات ذات
الوزن الجزيئي العالي ودرجة الغليان العالية .



Separation of hydrocarbons. Compounds separated: See list above
 Column: 1.5 m x 2.3 mm ID packed with **DURAPAK** n-Octane
 PORASIL C (120/150 mesh). Column temperature 25°C. Detector
 Flame ionization. Carrier: Nitrogen at 25 ml/min.

شكل رقم (٧-٢٥): أمثلة للمركبات المفصولة علي الديوراباك

٤- بوراباك (Porapak) :

وتتميز مادة الحشو المدمجة بدرجة قطبيتها العالية وهي بوليمرات قاعدية متقية ومطورة بمواد مطورة (Modifiers materials) لتعطي فترات تأخير مختلفة :

▪ بوراباك (P) : وهي بوليمر إسترين داي فينيل بنزين وقطبيتها قليلة وتستخدم لفصل الكربونيلات والكحولات والجليكولات . تبلغ مساحة سطحها ١٠٠-٢٠٠ م^٢/جم وكثافتها ٠,٢٧ جم/سم^٣ وتعمل على درجة حرارة ٢٥٠ م° .

▪ بوراباك (Q) : وهي بوليمر إيثيل فينيل بنزين وقطبيتها قليلة وتستخدم لفصل الهيدروكربونات العضوية و أكاسيد النيتروجين . تبلغ مساحة سطحها ٤٥٠-٦٠٠ م^٢/جم وكثافتها ٠,٣٠ جم/سم^٣ وتعمل على درجة حرارة ٢٥٠ م° .

▪ بوراباك (R) : وهي بوليمر وقطبيتها متوسطة وتستخدم لفصل الإسترات والإثيرات والكلورين وكلوريد الهيدروجين . تبلغ مساحة سطحها ١٠٠-٢٠٠ م^٢/جم وكثافتها ٠,٣٠ جم/سم^٣ وتعمل على درجة حرارة ٢٥٠ م° .

▪ بوراباك (S) : وهي بوليمر وتستخدم لفصل الكحولات . تبلغ مساحة سطحها ٣٠٠-٤٥٠ م^٢/جم وكثافتها ٠,٣٥ جم/سم^٣ وتعمل على درجة حرارة ٢٥٠ م° .

▪ بوراباك (N) : وهي بوليمر وتستخدم لفصل بعض الملوثات كثنائي أكسيد الكربون والأمونيا وهيدروكربونات أخرى . تبلغ مساحة سطحها ٢٢٥-٣٢٥ م^٢/جم وكثافتها ٠,٣٨ جم/سم^٣ وتعمل على درجة حرارة ١٩٠ م° .

- بوراباك (T) : وهي بوليمر ذو طبيعة قطبية عالية وتستخدم لفصل بعض الملوثات الأدهيدية كالفورمالدهيد . تبلغ مساحة مسطحها ٢٥٠-٣٥٠ م^٢/جم وكثافتها ٠,٤٣ جم/سم^٣ وتعمل علي درجة حرارة ١٩٠°م.

وتمتاز البوراباك بالصفات التالية :

- مساحة مسطح عالي وكفاءة فصل عالية
- سهولة حشو الأعمدة بها
- لا تنمص المركبات القطبية ويفصل الماء من المواد العضوية.
- لا تنمي بالأعمدة (Not-bleeding) .
- له معدل إسترجاع تحميلي عالي .
- له ثبات حراري عالي .
- يمكن تغطيته بالأطوار السائلة الثابتة .
- يمكن عمل خلطات منها تعطي تفاوت كبير في درجة القطبية مثل PS QS والتي يوصي بها لتحليل المركبات التي تظهر تزييل كالجليكولات والأحماض الدهنية الحرة .

٥- بوراسيل (Porasil) :

- مادة حشو خاملة مدعمة دائرية (Spherical siliceous) لها ستة أنواع ولها حجم ثقب يبلغ متوسط نصف قطرها ٨٠ أنجستروم ويزداد ليبلغ ٣٠٠٠ أنجستروم مع الحبيبات ذات مساحة السطح ١٠ متر مربع /جم فكلما إنخفضت مساحة السطح الخارجي زاد حجم الثقب وبالتالي إنخفض معدل التأخير خاصة مع المركبات المتطايرة .
- ومساحة مسطح خارجي كبير في حدود ٤٠٠ متر مربع /جم وتنتج فصل جيد (High resolution) مع فترة تحليل قصيرة (Short analysis time) كما تعطي للعمود فترة حياة أطول .
- بوراسيل (A) : تبلغ مساحة مسطحها ٤٨٠ م^٢/جم ويبلغ حجم الثقب ١٠٠ أنجستروم وتفصل عليها الملوثات الغازية وتمتاز بكبر نشاطها مع فترة حيس أطول .
- بوراسيل (F) : تبلغ مساحة مسطحها ١٠٥ م^٢/جم ويبلغ حجم الثقب ١٥٠٠ أنجستروم وتفصل عليها الملوثات العالية درجة غليانها

ونشاطها أقل مع فترة حبس أقصر ويمكن إستخدام الأطوار
السائلة التالية معها : SE-30 DEGS.

- بوراسيل (B) : تبلغ مساحة مسطحها ٢٠٠ م^٢/جم ويبلغ حجم الثقوب ١٠٠-
٢٠٠ أنجستروم وتفصل عليها الملوثات الغازية .
بوراسيل (C) : تبلغ مساحة مسطحها ٥٠ م^٢/جم ويبلغ حجم الثقوب ٢٠٠-
٤٠٠ أنجستروم وتفصل عليها الملوثات متوسطة القطبية .
بوراسيل (D) : تبلغ مساحة مسطحها ٢٥ م^٢/جم ويبلغ حجم الثقوب ٤٠٠-
٨٠٠ أنجستروم وتفصل عليها الملوثات متوسطة القطبية .
بوراسيل (E) : : تبلغ مساحة مسطحها ٤ م^٢/جم ويبلغ حجم الثقوب ٨٠٠-
١٥٠٠ أنجستروم وتفصل عليها الملوثات مرتفعة القطبية .

٦-دي أكتيجيل (Deactigel) :

مادة مدعمة متخصصة لتحليل ثاني أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكبريت
كبريتيد الهيدروجين وثاني كبريتيد الكربون في العينات البيئية حيث لا
تظهر تزييل حر (Free tails) معها وعليه قلها جاذبيتها الخاصة مع المشتغلين
في مجال التلوث البيئي خاصة الهواء حيث تصل مستوي حساسيتها في
إدمصاص الغازات الكبريتية إلى الجزء في المليون .
كما تسمح بإستعادة ثاني أكسيد الكبريت وكبريتيد الهيدروجين حتى الجزء
في البليون .
تمتاز أيضا بسهولة تعبئتها وحشو الأعمدة بها حيث تتطلب فقط غسلها
بمحلول حامضي كما أنه لا يطرأ عليها تغير مع الوقت كما أنها لا تحتاج
إلى طور سائل لتغطيتها .

Gas Chromatograph: P-E Model 900

Columns: dual 12 ft x 1/8 in O.D.

Flow: 40 ml/min He

A—SO₂

B—C₃H₈

C—C₃H₆

D—H₂O

E—H₂S

F—C₂H₆

G—C₂H₄

H—N₂O

I—CO₂

J—CH₄

K—X₂

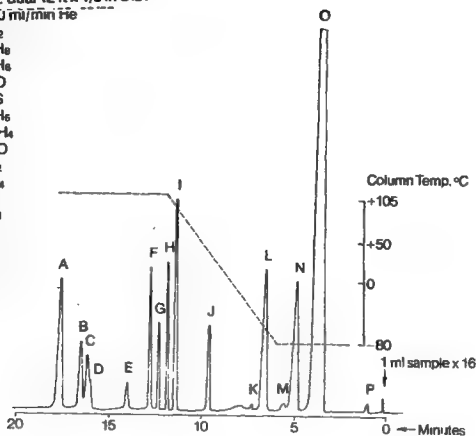
L—CO

M—Ar

N—O₂

O—N₂

P—H₂



شكل رقم (٧-٢٦) : أمثلة للفصل على ديأكتيجيل

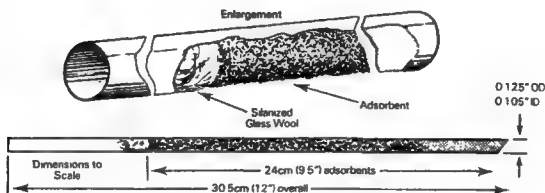
٧-التيناكس (Tenax-GC) :

بوليمر مدعم منقّب يستخدم في حشو الأعمدة حيث تعتمد طبيعة تركيبه على ٢،٦-داي فينيل-بارا-فينيلين أكسيد (2,6-diphenyl-p-phenylene oxide) . وهي مادة إدمصاص جيدة للمواد والملوثات البيئية المتطايرة في الهواء الجوي خاصة الملوثات ذات الأوزان الجزيئية حتى عدة مئات مما يجعلها نموذجية في التحليل الدقيق لمتبقيات السموم والملوثات البيئية في العينات البيولوجية وفي الهواء كما أنها عالية الكفاءة كمادة إدمصاص للمصائد فتمص مثل هذه الملوثات خلال أربعة ساعات على درجة حرارة الغرفة ، شكل رقم (٧-٢٧) . كما أنها لا تؤثر على المواد التي تنصيدها في نفس

الوقت فإنه يمكن تخزينها معها لأسبوعين ونقلها لمكان التحليل أيضا يمكن استعادة نتائجها مرة ثانية (Reproducibility) .

ويلائم فصل المركبات عالية القطبية وذات درجة الغليان العالية كالبولي إيثيلينات والفينولات الأحادية والثنائية والأمينات والألدھيدات والكينونات والجليكول والديول .

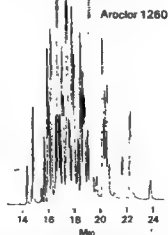
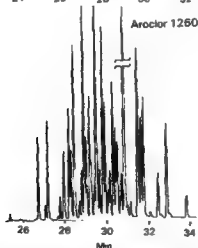
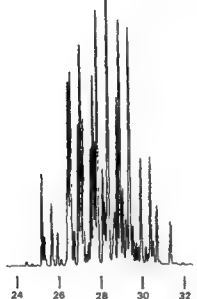
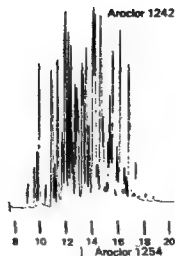
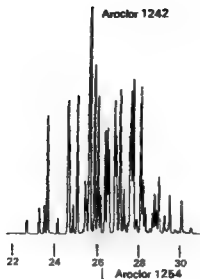
وتتميز بفترة إستبقاء قصيرة مع خط أساس ثابت وتعمل علي درجة حرارة منخفضة وإعطاء فصل عالي الكفاءة . كما أنها تسمح بمرور الغاز الحامل بمعدل ١٠ مل/د/درجة حرارة الغرفة وتتمر علي درجات الحرارة العالية ٣٠٠ م .



شكل رقم (٧-٢٧) : مصيدة تيناكس للملوثات البيئية

٨- مادة (SPB) :

وهي مادة متقاوئة من حيث حجم الثقوب (SPB-5, SPB-35 & SPB-608) وتستخدم (SPB-5 & SPB-35) مع كاشفات النيتروجين والفسفور لتقييم مبيدات الحشائش بكفاءة تبلغ حتي مستوي ٥٠٠ بيكوجرام كما تستخدم في فصل مخاليط ومسابهات البيفينولات عديدة الكلور شكل رقم (٧-٢٨) وقد تستخدم مخلوطة مع السيليكا المنصهرة (SPB-608) خاصة مع كاشف الإنقطة الإلكتروني (ECD) وكفاءة حتى ٢٠٠ بيكوجرام مع المركبات الهيدروكربونية العضوية الكلورونية ، شكل رقم (٧-٢٨) .



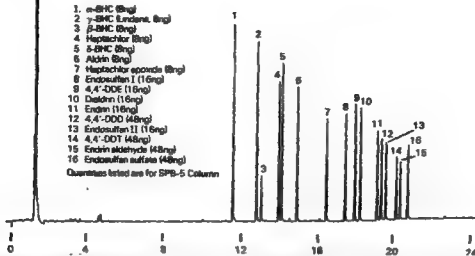
SPB-5 fused silica capillary column, 30m x 0.32mm ID, 0.25µm film. Col Temp 30°C for 4 min., then to 300°C at 10°C/min and hold 10 min. Linear Velocity 25cm/sec. He, set at 150°C. Det. ECD. Range. 10¹¹. Attn 1 x 128. Sample 0.1µl isooctane containing 0.1ng Aroclor standard, splitless in-

SPB-5 wide bore capillary column, 60m x 0.75mm ID, 1.0µm film. Col Temp 180°C for 2 min., then to 300°C at 8°C/min and hold 10 min. Linear Velocity 20cm/sec. He, set at 180°C. Flow Rate 5cc/min. flow controlled. Det. ECD. Range 10¹¹. Attn 1 x 512. Sample 0.1µl isooctane containing 0.1µg Aroclor 1242 or 0.5µl isooctane containing 0.5µg Aroclor 1254 or 1260, on-column injection

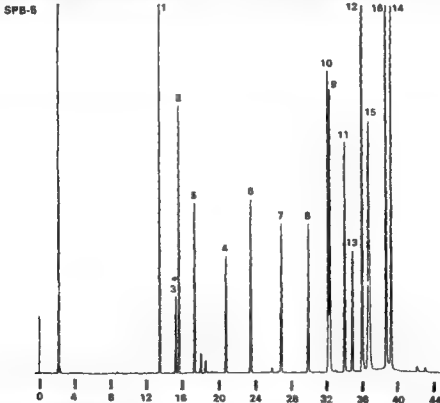
شكل رقم (٧-٢٧): أمثلة للسموم والملوثات المفصولة علي (SPB-5 & SPB-35)

Use the Different Elution Times on These Two Columns
to Help Identify a Priority Pollutant Pesticide

Tested SPB-608



SPB-608 fused silica capillary column, 30m x 0.25mm ID, 0.25 μ m film, Col Temp: 4 min. at 150°C, then to 290°C at 8°C/min and hold 5 min. Linear Velocity: 25cm/sec, 9 He, set at 290°C, Det.: ECD, Sens.: Range 10^{-11} , Atten: $\times 32$, Inj Temp: amb., ECD Temp: 300°C, Sample: 0.5 μ l decane containing 100pg each pesticide, cold on-column injection



SPB-5 fused silica capillary column, 30m x 0.25mm ID, 0.25 μ m film, Col Temp: 150° to 230°C at 2°C/min and hold 5 min. Linear Velocity: 20cm/sec, 9 He, set at 220°C, Det.: ECD, Range: 10^{-11} , Atten: $\times 266$, Sample: 0.8 μ l of Cat No 4-8858 Pesticide Standard, on-column quantities listed above, Split Ratio 100:1.

شكل رقم (٧٨-٧): أمثلة للسموم والملوثات المفصولة علي (SPB-608)

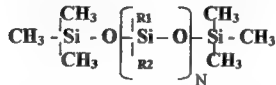
المواد المطورة (Modifiers) :

عند تحليل المركبات النشطة (Extremely active) يستحسن تغطية المادة المدعمة ببعض الكيماويات المطورة (Modifiers) قبل إضافة الطور السائل (Liquid phase) فعلي سبيل المثال عند فصل الأمينات يستخدم هيدروكسيد البوتاسيوم كمطور أما عند فصل الأحماض الدهنية يستخدم ١٠ % حمض نتر-فيثاليك وهناك أمثلة أخرى مثل حمض الفوسفوريك .

الطور السائل (Liquid phase) :

يعد إختيار الطور السائل عامل هام له دوره في عملية الفصل الجيد لمكونات مخلوط العينة . وأغلب الأطوار الثابتة بلمرات (Polymers) خاملة كيميائيا لا يحدث بينها وبين المكونات المفصولة تفاعل كيميائي أو طبيعي وتستخدم بمفردها أو بعد خلطها ببعض وذلك بغرض تنوع درجة القطيية وتعدد عمليات الفصل بها .

وتأخذ هذه المشتقات السيليكونية الرمز الكيميائي التالي :



وكما زادت قيمة رقم عدد الوحدات (n) كلما زاد الوزن الجزيئي للطور السائل فتردد بذلك درجة لزوجه حيث غالبا تتراوح الأوزان الجزيئية للأطوار السائلة المستخدمة في تحليل العينات البيولوجية في حدود ٥٠٠٠ .

وتستخدم مركبات السيليكون في تحميل مواد الإنمصاص المدعمة بحيث تكون تكون الأطوار الثابتة والمتساوية في ثابت مال رينولدز (Mc-Reynolds) تتشابه في مقدرتها علي الفصل فمعرفة هذه القيم لهذه الثوابت تساعد كثيراً في إختيار الأنسب للعمود بالنسبة لمكونات مخلوط العينة المراد فصلها .
وتعد مركبات السيليكون أنسب وأشيع الأطوار السائلة إستخداماً وذلك نتيجة لتمتعها بالصفات التالية :

- مقدرتها العالية علي فصل المكونات العالية القطبية .
- تتمتع بدرجة ثبات نسبي عالية خاصة عند استخدام درجات الحرارة العالية حيث يتم أذابتها في خلات الإيثيل أو ترسيبها بلايثانول ثم تجفف علي درجة حرارة ١٠٠ م أو تعامل بالتسخين مع مرور تيار النيتروجين علي درجة حرارة مرتفعة .
- تجعل الوسط الثابت لايتفاعل مع المكونات بالعينة المراد فصلها وتعريفها وتقديرها .
- تصفي درجات ثبات أعلي علي النظام المغلفة له علي درجات الحرارة العالية حيث أنها أطوار سائلة ذات ضغط بخاري منخفض ودرجة لزوجة منخفضة .
- وجودها مع النظام الثابت يؤدي إلي إزالة المواد الدخيلة ذات الوزن الجزيئي المنخفض .

ويذاب الطور السائل في المذيب المناسب لكل منها ويتم تغطية حبيبات المادة المدعمة المدمصة به (Adsorbent support material) حيث تستخدم الأطوار السائلة الغير قطبية في فصل متبقيات السموم والملوثات البيئية الغير قطبية والعكس صحيح وقد تخلط بعض الأطوار السائلة الغير قطبية مع الأطوار السائلة القطبية وذلك بغرض إعطاء طور سائل متفاوت في درجة قطبيته .

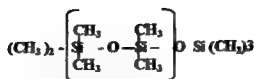
وتوصي منظمة الأغذية والعقاقير الأمريكية (USA FDA) الأطوار التالية في فصل السموم والملوثات البيئية من الأغذية :

- 10 % DC-200
- 5 % QF-1

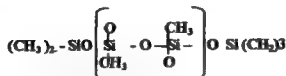
علي درجة حرارة ٢٠٠ م وبمعدل سريان ١٢٠ مل / دقيقة حيث يكون نزيغ الأعمدة منخفض خاصة عند التحميل المنخفض ومعدل السريان البطيء مما يعطي إستجابة عالية للكاشف وفصل جيد في النهاية . وبصفة عامة يجب وأن يتمتع الطور الثابت بالشروط التالية :

- يعمل كمذيب لمكونات مخلوط العينة كل مكون بدرجة إذابة مختلفة وبالتالي يكون له معاملات توزيع متفاوتة .
- لايتأثر بدرجة الحرارة .

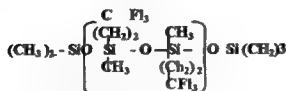
- له درجة تطاير منخفضة علي درجة الحرارة الموصي بها في الفصل وهو ما يؤدي بدوره إلي زيادة فرصة إستخدام العمود لمدة أطول في نفس الوقت يقلل النزيف (Bleeding) لإرتباطها كيميائيا مع الدعامة الصلبة (مادة الحشو) عند درجات الحرارة العالية .
- إعطاء أقل مستوي من إشارة الخلفية (Back ground signal) .
- لا يتفاعل كيمائيا مع مكونات مخلوط العينة المراد فصلها .
- قابليته للذوبان في المذيبات الطيارة مما يسهل عملية تغطية لمادة الحشو : الدعامة الصلبة (Packing materials : Solid support) .
- يتحدد إستخدامها وإختيارها لدرجة كبيرة علي درجة الحرارة المستخدمة أي علي درجة ثباته .
- غالبا ما تتراوح نسبة الطور السائل إلي مادة الحشو بين ١-٣ % وترتفع إلي ١٠ % في الأغراض التحضيرية حيث تزال كمية من الطور السائل أثناء عملية التهيئة (Conditioning) للعمود وهو ما يجعل الكمية النهائية منه علي المادة الدعامة غير معروفة بالضبط حيث قد تصل نسبة الإزالة من عمود SE-30 إلي ٥٠ % من السيليكون المضاف عند درجة ٣٣٠-٣٥٠ م° .
- الأطوار السائلة القطبية عبارة عن إسترات عديدة مشتقة من الكحولات مثل إيثيلين جليكول والبيوتان ثنائي الهيدروكسيل أو أحماض ثنائية القاعدة مثل حمض السكسينيك وحمض الجلوتاريك وإيديك والغيتاليك .
- أما الأعمدة المعاملة بالطور السائل SE-30 فهي أقل إدماء وتتحمل درجة حرارة عالية حتي ٣٥٠ م° عن العمود DG-200 (٢٥٠ م°) حيث تتطاير مكونات العمود من الطور السائل بإرتفاع درجة الحرارة عن ذلك وتتسبب من العمود وتترسب علي الكاشف مما يؤدي إلي زيادة الوقت النسبي الليني (Interval time) بين الصيانة والتنظيف .
- ويلاحظ أن العمودان (OV-210 & QF-1) لهما نفس نظام الفصل (Same elution pattern) للعمودين (DG-200 & SE-30) والفرق الواضح بينهما هو إنخفاض الجزيئات ذات الوزن الجزيئي الجزيئات ذات الوزن الجزيئي المنخفض في المخالوط وعموما فأي أطوار لها تركيب متمثل يكون لها صفات فصل متمثلة :



ميثيل سيليكون



فينيل سيليكون



تراي فلوروبروبيل سيليكون

(QF & OV-210)

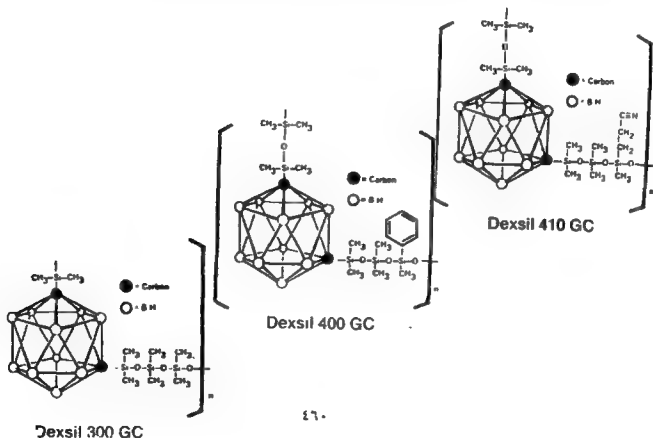
فعلي سيل المثل الشمع الكربوني (Carbowax 20 M) وتركيبه بولي إيثيلين جليكول ووزنه الجزيئي ١٥٠٠-٢٠٠٠ يتم تخلقه بوصل جزيئين من بولي أكسي إيثيلين جليكول مع داي إيبوكسيد ، في حين (Carbowax 20) (MTPA) فيتفاعل أكثر مع حمض تيريفثاليك (Terephthalic) أما المع الكربوني (Carbowax FFAD) فهو عبارة عن الشمع الكربوني (Carbowax 20M) ومعامل حمض ٢-نيترو تيريفثاليك (2-nitro terephthalic) ولهذا لا يستخدم في تحليل الألديدات والإيبوكسيدات حيث يمتصها بقوة بينما يمتص الستراي أزيئات جزئيا . الرابط بولي إيثر يزيد التأخير للمركبات المحتوية علي مجاميع هيدروكسيل أو أمين وتكون مرتبة الإزاحة للأمينات مثل أو تقريبا مثل درجة غليان الأمينات الثلاثية والثانوية ثم الأولية ، شكل رقم (٧-٢٩) .

ويلاحظ أن كميات قليلة من الأكسجين علي درجات الحرارة العالية تكون طاقة كافية لإنتاج الأميتالدهيد بتكثيف مع آثار من الأمينات مما يؤدي لجعلها تمتص لا عكسيا علي العمود ولهذا تستخدم (O-Scrubber) والمصبدة

الوليمرات علي درجات الحرارة العالية . والأحماض القوية خاصة الهالوجينية وأحماض لويس تلامس إنهار بولي جليكولات فتتحول إلي كربونيات إلا أن المعاملة المسبقة بواسطة ١-٢% هيدروكسيد بوتاسيوم تعطي عمود أكثر ثباتاً وتسمى بالمواد المطورة كما سبق (Modifiers).

أما الطور المسائل ديكسيل (Dexil) فهو بوليمر من جزيئات كبيرة خطية (Linear macromolecules polymer) مشارك مع وحدات من الكاربوران (Carboran) والميلوكسان (Siloxane) حيث يتكون ميتا كاربوران من عشر ذرات كربون وذرتين كربون مرتبطتين معا في ثلاثة أبعاد مكونة كتلة تركيبية (Cluster like structure) تلعب دورها (ميتا كاربوزان) كبالوعة للطاقة (Energy sink) مثبتة لحدودها ضد القوي التي تؤدي لإضطرابها خاصة الحرارة العالية . والمناح من الديكسيل ثلاثة أنواع غالبا ما تستخدم مع الأعمدة الشعرية والمستخدم في فصل السهيدروكربونات العضوية حتى أربعون ذرة كربون .

والجدول التالي رقم (٦-٧) يوضح نماذج لبعض الأطوار السائلة والمحلاة علي مواد مدعمة بالأعمدة واستخداماتها ويدائلها .



جدول رقم (٦-٧) : نماذج لبعض الأطوار السائلة المحملة على مواد مدعمة بالأعمدة
وإستخداماتها وبيدلتها :

النظير	النظير المسمى درجة حرارة	استخدمته	نوع الطور	النظير السائل المحمل على المادة المدعمة
	٢٢٥-٦٠	علم	بولي جليكول	3% carbowax 20m/100-120 supelcoport
	٢٢٥-٦٠	علم	بولي جليكول	5% carbowax 20m/100-120 supelcoport
	٢٢٥-٦٠	علم	بولي جليكول	10% carbowax 20m/80-100 supelcoport
	٢٢٥-٦٠	علم	بولي جليكول	10% carbowax 20m/100-120 supelcoport
	٢٢٥-٦٠	علم	بولي جليكول	15% carbowax 20m/80-100 supelcoport
	٢٢٥-٦٠	علم	بولي جليكول	20% carbowax 20m/80-100 supelcoport
	١٧٥-٦٠	علم	بولي جليكول	5% carbowax 20m/40-60 chromosorb
	٢٢٥-٦٠	علم	بولي جليكول	10% carbowax 20m/80-100 chromosorbWAW
	٢٢٥-٦٠	أمينات	بولي جليكول	10% carbowax ٨٠/80-100 chromosorbWAW
	٢٢٥-٦٠	أحماض	إستر	10% carbowax TPA/80-100 chromosorbWAW
Sp-2100	٢٥٠-١٠٠	علم	ميفيل سليكون	3% OV-1 / 80-100 Supelcoport
Sp-2100	٢٥٠-١٠٠	علم	ميفيل سليكون	3% OV-1 / 100-120 Supelcoport
Sp-2100	صفر-٢٥٠	علم	ميفيل سليكون	3% OV-1 / 80-100 Supelcoport
Sp-2100	صفر-٢٥٠	علم	ميفيل سليكون	10% OV-1 / 80-100 Supelcoport
	صفر-٢٥٠	علم	م سليكون ٨٠-٢٠	3% OV-7 / 100-120 Supelcoport
	صفر-٢٥٠	TMS Amino	م سليكون ٦٥-٣٥	3% OV-11 / 100-120 Supelcoport
Sp-2250	صفر-٢٥٠	علم	٥٠ : ٥٠	3% OV-17 / 80-100 Supelcoport
Sp-2250	صفر-٢٥٠	علم	٥٠ : ٥٠	3% OV-17 / 100-120 Supelcoport
Sp-2250	صفر-٢٥٠	علم	٥٠ : ٥٠	3% OV-17 / 80-100 chromosorbWHP
Sp-2250	صفر-٢٥٠	علم	٥٠ : ٥٠	3% OV-17 / 100-120 chromosorbWHP
Sp-2401	صفر-٢٥٠	علم	٢٥ : ٧٥	3% OV-25 / 100-120 Supelcoport
Sp-2401	صفر-٢٧٥	علم	تراي كلوروبروبيل ميفيل سليكون	3% OV-210 / 80-100 Supelcoport
Sp-2401	صفر-٢٧٥	علم	تراي كلوروبروبيل ميفيل سليكون	3% OV-210 / 80-100 chromosorbWHP
	صفر-٢٦٥	علم	ميكروبروبيل فينيل	3% OV-225 / 80-100 Supelcoport
	صفر-٢٦٥	علم	ميكروبروبيل فينيل	3% OV-225 / 100-120 Supelcoport
	صفر-٢٥٠	أحماض دهنية	ميكروبروبيل فينيل	3% OV-275(GP)/100-120chromosorbT PAW-DMCS
SP-2100	٢٠٠-٥٠	علم	ميفيل سليكون	3% SE 30 / 80-100 Supelcoport
SP-2100	٢٠٠-٥٠	علم	ميفيل سليكون	3% SE 30 / 100-120 Supelcoport
SP-2100	٢٠٠-٥٠	علم	ميفيل سليكون	5% SE 30 / 80-100 Supelcoport
	٢٠٠-٥٠	علم	ميفيل سليكون	10% SE 30 / 80-100 Supelcoport
	٢٠٠-٥٠	علم	ميفيل سليكون	3% SE 30 / 80-100 chromosorbWHP
SP-2100	صفر-٢٠٠	للمبيدات	ميفيل سليكون	10% DC 200 / 100-120 Supelcoport
110%DEGS-SP	٢٠٠-٢٠	أحماض دهنية	بولي إستر	5% DEGS (GP) / 100-120 Supelcoport
	٢٠٠-٢٠	أسترات	بولي إستر	10% DEGS (GP) / 80-100 Supelcoport
110%DEGS-SP	٢٠٠-٢٠	أسترات	بولي إستر	10% DEGS (GP) / 80-100 chromosorbWAW
110%DEGS-SP	٢٠٠-٢٠	أسترات	بولي إستر	15% DEGS (GP) / 80-100 chromosorbWAW

تابع الجدول رقم ()

الطور المستقل المصل على المادة المدعمة	نوع الطور	استخدمته	تقني والخصي درجة حرارة	الهديل
1% DEXSIL300 / 100-120 Supelcoport	كربورن سيلكون	عام	٤٥٠ - ٥٠	
3% DEXSIL300 / 100-120 Supelcoport	كربورن سيلكون	عام	٤٥٠ - ٥٠	
3% DEXSIL300 / 80-100 chromosorbWAW	كربورن سيلكون	عام	٤٥٠ - ٥٠	
10%sp-216-ps(gp)/100-120 supelcoport	بولي استر (إن لوديل - ن-لالتين)	استرات أحماض دهنية	٢٠٠ - ٥٠	
5%sp-300- /100-120 supelcoport	فالتين-ت-بيوتيل أميد	أحماض أمينية (O.L)	١٤٠ - ٦٠	
1%sp-1000 /100-120 supelcoport	Carbowax & Substituted	استرويدات	٢٥٠ - ٥٠	
3%sp-1000 /100-120 supelcoport	Terephthalic	كلورولكان	٢٥٠ - ٥٠	
5%sp-1000 /100-120 supelcoport		عام	٢٥٠ - ٥٠	
10%sp-1000 /80-100 supelcoport		عام	٢٥٠ - ٥٠	
10%sp-1000 /100-120 chromosorbWAW		أحماض دهية	٢٥٠ - ٥٠	
3%sp-1000 /60-80 chromosorbWAW		كلورولكان	٢٥٠ - ٥٠	
5%sp1200(gp) 5%bentone/100-120 supelcoport	استريثتوفيت	زيليئات	١٧٥ - ٢٥	
5%sp1200(gp) 1.75%bentone/100-120 supelcoport	استريثتوفيت	زيليئات	١٧٥ - ٢٥	
10%sp1200(gp) 1%H ₃ PO ₄ /80-100 chromosorbWAW	استرأحمض	C2-5VFA	٢٠٠ - ٢٥	
1%sp1240 Da / 100-120 supelcoport	بولي استر	فينولات	١٨٠ - ٧٠	
23%sp1700 / 80-100 chromosorb PAW	م سيلفو سيلكون	هيدروكربونات (١٥ - ١٥)	١١٠ - ٥٠	
1%sp-2100 /100-120 supelcoport	ميثيل سيلكون	عام	٢٥٠ - ٥٠	
3%sp-1000 /80-100 supelcoport	ميثيل سيلكون	استرويدات	٢٥٠ - ٥٠	
3%sp-1000 (DB) /100-120 supelcoport	ميثيل سيلكون	أمينات	٢٧٥ - ٥٠	
3%sp-1000 /100-120 supelcoport	ميثيل سيلكون	استرويدات -مبيدات	٢٥٠ - ٥٠	
5%sp-1000 /100-120 supelcoport	ميثيل سيلكون	عام	٢٥٠ - ٥٠	
10%sp-1000 /80-100 supelcoport	ميثيل سيلكون	هيدروكربونات	٢٥٠ - ٥٠	
10%sp-1000 (GB) /100-120 supelcoport	ميثيل سيلكون	فينولات	٢٥٠ - ٥٠	
20%sp-1000 /80-100 supelcoport	ميثيل سيلكون	عام	٢٥٠ - ٥٠	
1%sp-2250 /100-120 supelcoport	م. سيلكون: ٥٠ ف. سيلكون: ٥٠	عام	٢٧٥ - ٥٠	
3%sp-2100 /80-100 supelcoport		عام-أحماض مرارية (ME ₂)	٢٥٠ - ٥٠	
3%sp-2100 (DB) /100-120 supelcoport		مواد قاعدية ومتعادلة	٢٥٠ - ٥٠	
5%sp-2100 /80-100 supelcoport		مشتقات البيور	٢٥٠ - ٥٠	
10%sp-2100 /100-120 supelcoport		عام	٢٥٠ - ٥٠	
3%sp-2300 /100-120 supelcoport	تراي	عام	٢٧٥ - ٥٠	
3%sp-2300 (GB) /100-120 supelcoport	كلورويرويل سيلكون	كربوهيدرات	٢٧٥ - ٥٠	
10%sp-2300 /80-100 supelcoport		استرات أحماض دهنية	٢٧٥ - ٥٠	
10%sp-2300 /100-120 supelcoport		عام	٢٧٥ - ٥٠	

تابع الجدول رقم ()

٢٧٥-صفر	اصفرات	تراي	10%sp2300 (GB) / 100-120 chromosorb WAW
٢٧٥-صفر	اصفرات	فلوروبروبيل	3%sp-2300 (GB) /100-120 supelcoport
٢٧٥-صفر	علم	سيليكون	10%sp-2300 /100-120 supelcoport
٢٧٥-صفر	علم		10%sp2300 / 100-120 chromosorb WAW
٢٧٥-صفر	امينات	تراي فلوروبروبيل	3%sp-2401 (DB) /100-120 supelcoport
٢٧٥-صفر	امينات	سيليكون	3%sp-2401 /100-120 supelcoport
٢٧٥-صفر	امينات		5%sp-2401 (DB) /100-120 supelcoport
٢٧٥-صفر	مبيدات		5%sp-2401 /100-120 supelcoport
٢٧٥-صفر	خلات Alder		10%sp-2401 /100-120 supelcoport
١٧٥-صفر	مبيدات	تراي فلوروبروبيل	10%sp-2401(GP) /0.1% carbowax /100-120 supelcoport
٢٥٠-صفر	مبيدات	سيليكون	1.5%SP-2250 /1.95% SP-2401 /100-120 supelcoport
٢٧٥-٢٥	Repossed FAME	Repossed FAME	3%SP-2310 / 21% SP2300 /100-120 chromosorb WAW
٢٥٠-١٠٠	مبيدات		4%SE-30 / 6% SP-2401 /100-120 supelcoport
١٧٥-صفر	مبيدات		20%SP-2100 GB / 0.1% SP-401 /100-120 supelcoport
٢٢٥-٧٠	ريوت لومون		5%SP-2100 GB / 0.1% SP-401 /100-120 supelcoport

ثوابت ماك رينولد واختيار الأطوار الثابتة (Mc Reynold,s constants) :

يعتمد اختيار الطور الثابت (Stationary phase) والمستخدم في التحليل الكروماتوجرافي على التركيب الكيميائي لمكونات العينة موضع الفصل :

- فالأطوار الثابتة غير القطبية (Non-Polar Stationary phase) : تستخدم عموماً لفصل المكونات الغير قطبية بالعينة مع الأخذ في الاعتبار وبشكل أساسي نقطة الغليان وحث التفاعلات ثنائية القطب (Dipole induced) .
- أما الأطوار الثابتة القطبية (Polar Stationary phase) : فتستخدم عموماً في فصل المكونات القطبية بالعينة حيث تتميز هذه الأطوار بوجود أقطاب ثنائية مشحونة علاوة على التداخلات من خلال الرابطة الهيدروجينية .

ولقد استخدمت أرقام الحبس لكوفات (Kovat,s retention indices) لمقارنة وقت الحبس (التأخير) لبعض المكونات أو المواد على وسط ثابت حيث يعرف برقم الحبس أو التأخير لكوفات بالنسبة للألكان عادي (طبيعي) هو حاصل ضرب ١٠٠ في عدد ذرات الكربون في جزيء الألكان ، جدول رقم (٧-٧) حيث وجد علاقة خطية بين لوغاريتم وقت الحبس المطلق وعدد ذرات الكربون في سلسلة متدرجة لنوعية معينة كيميائية من المركبات حيث أقترح نظام دليل الحبس (Retention index system : RIS) لسلسلة متدرجة من حيث عدد ذرات الكربون بها مثل :

ميثان	:	عدد ذرات الكربون (١)	$100 = 100 \times$
إيثان	:	عدد ذرات الكربون (٢)	$200 = 100 \times$
بروبان	:	عدد ذرات الكربون (٣)	$300 = 100 \times$
بيوتان	:	عدد ذرات الكربون (٤)	$400 = 100 \times$
بنزين	:	عدد ذرات الكربون (٥)	$500 = 100 \times$
هكسان	:	عدد ذرات الكربون (٦)	$600 = 100 \times$

جدول رقم (٧-٧) : أرقام التأخير لكوفات والإلتحراف المعياري (δ)
لمركبات قياسية لليفينولات المذكورة :

Isomer	$\frac{I^*}{I}$ (180°C)			$\frac{II^{**}}{I}$ (190°C)			$\frac{III^{***}}{I}$ (200°C)		
	σ	$\Delta I/10^\circ C$	σ	$\Delta I/10^\circ C$	σ	$\Delta I/10^\circ C$	σ	$\Delta I/10^\circ C$	σ
3-	1567.1	0.1	4.3	1571.4	0.4	4.3	1575.7	0.6	
2,6-	1610.1	0.1	8.4	1618.6	0.5	9.3	1627.9	0.6	
2,3-	1685.3	0.5	9.5	1694.8	0.5	10.0	1704.9	0.5	
2,2',5-	1758.2	0.3	9.0	1767.2	0.0	9.5	1776.6	0.4	
4,4'-	1762.9	0.3	9.4	1772.3	0.2	9.5	1781.8	0.2	
2,2',6,6'	1811.8	0.1	10.5	1822.3	0.1	10.8	1833.1	0.3	
2,3',5-	1825.1	0.1	9.3	1834.5	0.1	9.6	1844.1	0.2	
2,4',5-	1839.2	0.1	9.7	1848.8	0.1	9.2	1858.0	0.4	
2,4,4'-	1841.8	0.2	10.0	1851.8	0.2	9.3	1861.0	0.4	
2',3,4-	1858.1	0.2	10.0	1868.2	0.1	10.7	1878.9	0.5	
2,2',5,5'-	1903.7	0.1	9.6	1913.3	0.1	9.8	1923.1	0.2	
2,2',4,5'-	1911.8	0.1	9.8	1921.6	0.1	10.1	1931.7	0.1	
2,2',4,4'-	1917.2	0.2	10.1	1927.3	0.1	10.3	1937.6	0.2	
2,2',3,5'-	1937.8	0.3	10.3	1948.1	0.1	10.7	1958.8	0.5	
2,2',3,3'-	1970.2	0.1	11.2	1981.4	0.1	11.6	1993.0	0.0	
2,3',4',5-	2009.9	0.0	10.7	2020.6	0.1	10.9	2031.6	0.2	
3,3',4,4'-	2121.6	0.2	12.6	2134.2	0.2	12.9	2147.1	0.4	
2,2',3,4,5'-	2105.5	0.1	11.5	2117.0	0.2	11.8	2128.8	0.4	

فعند حقن مخلوط لسلسلة معروفة من المركبات الكيميائية والمترجمة في عدد ذرات الكربون بجزيئاتها ثم تمثيل ذلك بيانيا في مقابل وقت الحبس وجدت علاقة خطية تم مقارنتها بعد ذلك بالنتائج الملاحظة مع المرجع .

كذلك تم تقدير الاختلافات في أرقام الحبس للسلسلة المتجانسة علي أعمدة قطبية وغير قطبية والتي سماها (الاختلافات) بعد ذلك بقيم معدل التغير (ΔI -values) واستخدامها في أغراض التعريف (Identification) عندما لا توجد مواد قياسية حيث يتم فيها تعيين وقت الحبس النسبي فلقد وجد أن قيم أرقام التأخير وقيم معدل التغير (ΔI) لها تغير خطي صغير مع الحرارة عدا

الجزينات القطبية ويمكن استخدامها بدقة أكبر في التعريف ، جدول رقم (٨-٧) .

جدول رقم (٨-٧) : أرقام التأخير لكوفات والإتحراف المعياري (٥)
والزيادة في درجات الحرارة لليبينولات عديدة الكلور
(PCB,s) والمركبات الأساسية في مركب أروكلور
(١٢٤٢):

Peak no.	Cl	T°	σ	$\Delta I/10^{\circ}$	Structure found
6	2	1625.8	0.3	8.8	2,2'
7	2	1671.4	0.4	5.5	2,4
8	2	1690.0	0.3	8.3	2,3'
9	2	1700.9	0.2	8.6	2,4'
10	3	1735.8	0.2	9.2	2,2',6
11	3	1776.2	0.1	9.4	2,2',5
12	2	1781.0	0.1	9.5	4,4' + 2,2',4
13	--	1795.6	0.3	9.3	--
14	3	1810.0	0.1	9.8	2,2',3
17	3	1843.6	0.2	9.0	2,3',5
18	3	1848.8	0.2	9.4	2,3',4
19	3	1858.1	0.1	9.3	2,4',5
20	3	1861.1	0.2	9.3	2,4',4'
21	3 + 4	1878.1	0.1	9.7	2',3,4
22	3	1890.2	0.4	10.8	--
23	4	1899.7	0.1	10.8	--
24	4	1912.5	0.2	10.8	--
25	4	1922.7	0.2	9.4	2,2',5,5'
26	4	1931.3	0.1	9.9	2,2',4,5'
27	4	1937.1	0.1	10.0	2,2',4,4'
28	4	1939.1	0.1	10.1	--
29	4	1958.1	0.1	10.3	2,2',3,5'
30	4	1965.2	0.2	10.9	2,2',3,4'
31	4	1980.1	0.1	10.8	--
33	4	1992.7	0.1	11.3	2,2',3,3'
35	--	2009.9	0.5	12.4	--
37	4	2025.7	0.1	10.8	--
38	4	2031.3	0.1	10.6	2,3',4',5
39	5	2037.4	0.1	11.0	--
40	5	2048.8	0.4	11.1	--
41	4	2065.3	0.1	11.9	--
42	5	2074.0	0.1	11.6	--
44	5	2084.6	0.2	10.6	--
49	5	2128.2	0.5	11.1	2,2',3,4,5'
51	4	2146.6	0.5	11.5	3,3',4,4'

ولقد كُدرت أرقام التأخير لكوفات بالجدولين السابقين في أعمدة زجاجية بطول ٥٠ سم ومغطاه بالطور (OV-101) ، أما لرقم التأخير لأية جزيئات أخرى فغير عنه بالمعادلة التالية :

$I_K = 100 + 100 Z$ (لو وقت التأخير للمركب الغير معلوم) - (لو وقت التأخير للمركب الهيدروكربوني ذو عدد الذرات Z) / I (لو وقت التأخير للمركب الهيدروكربوني ذو عدد الذرات 1 + Z) - (لو وقت التأخير للمركب الهيدروكربوني غير المعلوم)

$$I_K = 100 + 100 Z \text{ (لو } t_{R_{K+1}} - t_{R_K} \text{) } / \text{ (لو } t_{R_1} - t_{R_2} \text{)}$$

وبناء على ما سبق عرف رينولد ذلك بطريقة أخرى وسماها ثوابت رينولد (Mc Reynolds constants) وهي قيم الاختلاف في أرقام التأخير في صورة وحدات (ΔI) بين القيم القياسية لمدي كبير من الأطوار الثابتة المستخدمة في التحليل الكروماتوجرافي الغازي وطور ثابت قياسي غير قطبي (Standard non-polar phase كالاسكوالان (Squalane) حيث استخدم هذه القيم في ترتيب ومقارنة مقدرة الفصل (Separation ability) لهذه الأطوار ، جدول رقم ٧-٨).

ويبلغ عدد ثوابت ماك رينولد عشرة ثوابت وهي :

$$1) \Delta I_1 \text{ للبنزين} = X = (R_K \text{ للبنزين بطور ما}) - (R_K \text{ للبنزين على طور الإسكوالان})$$

$$2) \Delta I_2 \text{ للبيوتانول} = Y = (R_K \text{ للبيوتانول بطور ما}) - (R_K \text{ للبيوتانول على طور الإسكوالان})$$

$$3) \Delta I_3 \text{ للبننتون} = Z = (R_K \text{ للبننتون بطور ما}) - (R_K \text{ للبننتون على طور الإسكوالان})$$

$$4) \Delta I_4 \text{ للنيتروبروبان} = U = (R_K \text{ للنيتروبروبان بطور ما}) - (R_K \text{ للنيتروبروبان على طور الإسكوالان})$$

(٥) Al_5 للبيردين $= S^* =$ (R_4 للبيردين بطور ما) - (R_4 للبيردين علي طور الإسكوالان)

(٦) Al_6 -ميثيل-٢-بنتنول $= H^* =$ (R_4 -ميثيل-٢-بنتنول بطور ما) - (R_4 -ميثيل-٢-بنتنول علي طور الإسكوالان)

(٧) Al_7 -٢-أوكتين $= R^* =$ (R_4 -٢-أوكتين علي طور الإسكوالان)

(٨) إيجاد مجموع القيم السابقة السبعة لكل طور مستخدم ($\Sigma_{1,7}$) ولكن قد يقتصر علي إيجاد مجموع القيم الخمسة لكل طور مستخدم ($\Sigma_{1,5}$)

(٩) الثابت (b) : ويمثل ميل المنحني المتحصل عليه من توقيع قيم وقت الحبس (R_t) للديكان (Decane) والدوديكان (Dodecane) في مقابل القيمة المقابلة لها من (I) لكوفات وهي ١٠٠٠ و ١٢٠٠ .

(١٠) الثابت (r) وهو النسبة بين وقت الحبس الصافي (Net Retention time) لي ألكان يحتوي علي ثماني ذرات ويتم حسابها من الجذر التربيعي لنسبة أوقات الحبس (R_t) للديكان والدوديكان .

فالطور الثابت الذي له أعلى قيمة للثابت (b) و الثابت (r) يعطي أعلى وأكفا فصل خاصة لسلسلة متماثلة (Homologus series) من المركبات .

وعليه يتم ترتيب الأطوار المائلة المختبرة تبعاً لقيم ثوابت ماك رينولد المقاسة سابقاً وتبعاً للزيادة في درجة قطبيتها المعينة كمتوسط للقيم الخمسة الأولى (Σ_1^{51}) . وعليه فطالما استخدمت مجموعة مركبات واسعة الاختلاف كمجسات (Probes) فإن دليل الإختبارية لأنواع واسعة الاختلاف من المركبات تكون متاحة كما بالجدول رقم (٧-٩) ولمزيد من التوضيح لكيفية استخدام ثوابت رينولد يستخدم المثالين التاليين :

stationeryphase Tradename Description	VALUES							SUM
	1	2	3	4	5	6	7	From 1 To 5
Squalene	0	0	0	0	0	0	0	0
Paraffin Oil	9	5	2	6	11	2	2	33
APOLANE-87	21	10	3	12	25	0	0	71
Apreson M	31	22	15	30	40	12	10	138
Apreson L	32	22	15	32	42	13	11	143
SF 96 (GE - SF - 96)	12	53	42	61	37	31	21	205
Apreson L	38	36	27	49	57	23	15	207
Apreson N	38	40	28	52	58	25	15	216
SE 30 (GE - SE - 30)	15	53	44	64	41	31	22	217
OV - 1 (Dimethyl - gum)	16	55	44	65	42	32	23	222
OV- 73	16	55	44	65	42	32	23	222
M and B Silicone Oil	14	57	46	67	43	33	22	227
DC 200 (12 500 csts)	16	57	45	66	43	33	23	227
OV-101	17	57	45	67	43	33	23	229
DC-410	18	57	47	68	44	34	24	234
Versilube F- 50	19	57	48	69	47	36	23	240
DC 11	17	86	48	69	56	36	23	276
SE 52 (GE -SE - 52)	32	72	65	98	67	44	36	334
SE 54 (GE - SE - 54)	33	72	66	99	67	46	36	337
OV - 3	44	86	81	124	88	55	35	423
Dexoil 300	47	80	103	148	96	55	46	474
Fluorolube HG 1200	51	68	114	144	118	68	53	495
Kel F Wax	55	67	114	143	116	73	57	495
Apreson H	59	86	81	151	129	46	23	506
OV- 7	69	113	111	171	128	77	66	592
DC 550	74	116	117	178	135	81	72	620
Di(2-ethylhexyl) Sebacate	72	168	108	180	125	132	49	653

stationery phase Tradename Description	VALUES							SUM
	1	2	3	4	5	6	7	From 1 To 5
Dioctyl Adipate	71	171	113	185	128	134	52	668
Octyl Decyl Adipate	79	179	119	193	134	141	57	704
Dilauryl Phthalate	79	158	120	192	198	120	52	707
Bis(2-ethylhexyl)Tetra - chlorophthalate	112	150	123	168	181	110		734
Dioctyl Phthalate	84	173	137	218	155	133	59	767
Dioctyl Phthalate	83	183	147	231	159	141	65	803
DC 710	107	149	153	228	190	107	98	827
Dioctyl Phthalate	92	186	150	236	167	143	66	831
POLY-1 110	115	194	122	204	202	152	55	837
Halloomd M - 18	79	268	130	222	146	202	48	845
OV - 17	119	158	162	243	202	112	105	884
UCON LB-550-X	118	271	158	243	206	177	91	996
Span 80	97	266	170	216	268	207	66	1017
castorwax	108	265	175	229	246	202	73	1023
POLY - A 103	115	331	149	263	214	221	62	1072
OV-22	160	188	191	283	253	133	132	1075
Polypropylene Glycol	128	294	173	264	226	196	98	1085
Trimer Acid	94	271	163	182	378	234	57	1088
POLY-A 101A	115	357	151	262	214	233	64	1099
UCON LB-1715	132	297	180	275	235	201	100	1119
Acetyl Tributyl Citrate	135	268	202	314	233	214	102	1152
Didecyl Phthalate	136	255	213	320	235	201	101	1159
OV-25	178	204	208	305	280	144	147	1175
Polyphenyl Ether OS-124	176	227	224	306	283	177	135	1216
Tributyl Citrate	135	286	213	324	262	226	102	1220

stationery phase Tradentime Description	VALUES							SUM
	1	2	3	4	5	6	7	From 1 To 5
Tricetyl Phosphate	176	321	250	374	299	242	131	1420
OF-1	144	233	355	463	305	203	53	1500
OV-210	146	238	358	468	310	206	56	1520
Sucrose Acetate isobutyrate	172	330	251	378	295	264	128	1426
OV-215	149	240	363	478	315	208	56	1545
Ugepal CO-630	192	381	253	382	344	277	136	1552
DC LSK-3-0295	152	241	366	479	319	208	55	1557
UCON 50-HB-2000	202	394	253	392	341	277	147	1582
Emulphor ON-870	202	395	251	395	344	282	140	1587
Triton X-100	203	399	268	402	362	290	145	1634
UCON 50-HB-5100	214	418	278	421	375	301	155	1706
Sponars CS-10	99	569	320	344	388	466	61	1720
Tween 80	227	430	283	438	396	310		1774
DE 60	204	381	340	493	367	289	120	1785
OV-225	228	369	338	492	386	282	150	1813
Neopentyl Glycol Adipate (HI-EFF-3AP)	232	421	311	461	424	335	156	1849
UCON "S-H-90000	255	452	299	470	406	321	180	1882
Ugepal CO 880	259	461	311	482	426	334	180	1939
Triton X-305	262	467	314	488	430	336	183	1961
HI-EFF-BBP	271	444	330	498	463	346	175	2006
Qundrol	214	571	357	472	489	431	142	2103
Neopentyl Glycol Succinate (HI-EFF-3BP)	272	469	366	539	474	371	184	2120
Ugepal CO 990	298	508	345	540	475	366	222	2166
EGSP-Z	308	474	399	548	549	373	224	2278
Carbowax 20M	322	536	368	572	510	387	221	2308

مثال رقم (١) :

إذا كان المطلوب عمود ذو طور ثابت يؤخر ظهور مركب كيتوني بقوة أكبر (أي يحتفظ بها بدرجة أكبر) عن مركب كحولي فإن هذا الطور المحتاج إليه يكون له قيم عالية نسبياً من قيم (AI) للبيئاتون مقارنة بقيم (AI) لكحول البيئاتون وهو ما نجده متوفران في العمود (OV-210) [٣٥٨-٢٣٨] أي يفارق أكثر من ١٠٠ : [٢٣٨-٣٥٨ = ١٢٠] أي أن :

٢ AI - بيئاتون / ١ AI - بيئاتون = قيمة كبيرة
والعكس صحيح إذا كان المراد تأخير المركب الكحولي

مثال رقم (٢) :

أما إذا كان المراد هو تأخير مركب أروماتي بقوة أكبر عن مثيله الأليفاتي في الوزن الجزيئي فإنه يتم البحث هنا في الجدول عن قيم AI للبيئاتون العالية فنجدها في الطور: ن-١٠ (سيانو إيثيل فورمالدهيد وتسايو : ٦٩٠
أو في الطور ١٠٢.٣-تريس (سيانوايثوكسي بروبان وتسايو : ٥٩٣
وقيم AI للبيئاتون في هذين الطورين تشير لتأخر ظهور الملوث الأروماتي كثيراً عن مثيله الأليفاتي والمماثل له في الوزن الجزيئي تقريباً .

مثال رقم (٣) :

عند استخدام الطور الثابت رقم (٨) بالجدول وهو (SE-30) والذي يمثل مجموع قيم الاختلاف (وحدات AI الخمسة له $(\Sigma_i^5) = 217$ لم يظهر فاعلية في الفصل كذلك بالنظر للأطوار بالدول السابق نجد أن لا تتوقع فصل جيد ممكن في الأطوار من الطور رقم ١-١٥ حيث أن الفرق بين أعلى قيمة للمجموع (Σ_i^5) هي ٢٤٠ والطور السابق موضع البحث ٢١٧ فيكون الفرق هنا : $217 - 240 = 23 >> 100$

لذا فمن الأصوب والأصح اختيار إحدى الأطوار ابتداء من الطور رقم ٢٠ وحتى ٦٠ ذات قيم المجموع (Σ_i^5) ٤٧٤ و ١٤٢٦ :
وبالرجوع للطور ذو المجموع : $1426 = 217 - 1426 = 1209 <<< 100$
ولهذا يعطي فصل جيد .

ويجب الأخذ في الاعتبار عدم التوقع لفصل جيد ومؤكد باستخدام أعمدة جاهزة وبأوساط ثابتة الفرق في قيم (Σ_i^s) لها < 20 كذلك عدم التوقع بفصل جيد ومؤكد باستخدام أعمدة معبأة وبأوساط ثابتة الفرق في قيم (Σ_i^s) لها < 100 .

تقييم الأعمدة (Column evaluation) :

بوصف العمود بأنه ذو كفاءة عالية عند حقن مستخلصات تحتوي على عدة مواد (مركبات) تتدمج بتركيزات منخفضة ويعطي فصل جيد حاد (Sharp) بين المنحنيات ومنحنيات المواد المتداخلة (Extraneous):

١- فاعلية العمود (Column efficiency) :

وهي مقدرة (كفاءة) العمود على إعطاء نتائج فصل جيدة من حيث تباعد قمم المنحنيات فتكون كاملة الانفصال وغير متداخلة (Overlapping) ولا يوجد بها أكتاف (Holders) خاصة مع جزيئات المركبات المتقاربة في تركيبها الكيميائي .

وتتأثر فاعلية العمود بالعوامل التالية :

١-١- حجم جزيئات المادة المدعمة (Support) فكلما صغرت حجم الحبيبات كلما زادت فاعلية العمود .

١-٢- انتظام وتمائل التغطية أو التغليف (Uniform coating) للطور السائل (Liquid stationary phase) على حبيبات المادة المدعمة أي .

١-٣- الدقة المتناهية في عملية ملئ العمود (Packing) وكذلك تهيئة العمود (column conditioning) .

١-٤- القطر الداخلي للعمود (Internal Diameter : I.D.) فكلما قل القطر الداخلي للعمود كلما زادت فاعلية العمود وكفائه في الفصل .

١-٥- طول العمود (Column length) فكلما زاد طول العمود كلما زادت كفاءته فطول العمود يعبر عنه بعدد الصفائح النظرية الكلية (Total number & theoretical plates : N/L) ففاعلية العمود يمكن التعبير عنها بأنها قدرة العمود

علي إعطاء فصل جيد لقمم المنحنيات والتي تكون في نفس الوقت حادة وهذا يتأتى من احتواء العمود علي ٣٠٠٠ صفيحة نظرية للعمود الذي يبلغ طوله ٦ قدم أي أن عدد الصفائح النظرية الكلية / وحدة طول للعمود لها علاقة بوقت الحبس المطلق أو وقت الاستبقاء المطلق (Absolute Retention time) و عرض قاعدة المنحني وعليه يكون :

فاعلية العمود (C. Efficiency) =

$$16 (X/Y)^2 = (4X/Y)^2 = N = \text{عدد الصفائح النظرية}$$

وعليه يتدر فاعلية العمود بحساب عدد الصفائح النظرية كما يلي :

$$\begin{aligned} \text{وقت الاستبقاء المطلق } RX_1 \text{ القياس (مم) } / 6.35 \text{ عند معدل حركة } 1/4 \text{ بوصة/دقيقة} \\ RX_2 \text{ القياس (مم) } / 8.38 \text{ عند معدل حركة } 1/3 \text{ بوصة/دقيقة} \\ RX_3 \text{ القياس (مم) } / 12.6 \text{ عند معدل حركة } 1/2 \text{ بوصة/دقيقة} \\ RX_4 \text{ القياس (مم) } / 12.76 \text{ عند معدل حركة } 1/3 \text{ بوصة/دقيقة} \\ RX_5 \text{ القياس (مم) } / 25.40 \text{ عند معدل حركة } 1 \text{ بوصة/دقيقة} \\ X/Y = RR_{\eta} \end{aligned}$$

فإذا كانت أقل من ٢٧٠٠ فإن ذلك يدل علي وجود خطأ في استعمال أو إعداد أو تهيئة العمود وبحساب وقت الحبس النسبي المركب YY وتقارن برقم الحبس النسبي الجدولية للمركب. ثم حساب وقت الحبس المطلق المركب YY وتقارن برقم الحبس المطلق الجدولية للمركب وعلي نفس العمود ومواصفات التشغيل فإذا كانت أكبر بدقيقتين فيدل ذلك علي زيادة في درجة حرارة الفرن أو زيادة في معدل انسياب الغاز الخامل فكل عمود مثالي نظام إزاحة (Elution pattern) خاص و مميز له مثل البصمة (Finger print).

أما كفاءة الفصل (Resolution : R) فهي النسبة بين التفسير في وقت الحبس لمنحنيات حادة ومنفصلة عن بعضها إلى متوسط قاعدة المنحني :

Δ

كفاءة الفصل (Resolution :R) =

$$\Delta R_t / W = \{ (2R_d - R_{d1}) / (W_1 + W_2) \} / 2 = 2 / (W_2 + W_1) / 23$$

٦-١- المليء الجيد للمادة المدعمة والمعبئة للعمود حيث لا توجد مناطق هشة كفراغات أو تكون منضغطة .

٧-١- معدل سريان الغاز (Flow rate) حيث يؤثر معدل السريان علي انتشار مكونات العينة وعلى عملية انتقال الكتلة (Mass transfer) و بالتالي وقت الحبس المطلق (R_t) فكلما زاد معدل السريان كلما قل وقت الاستبقاء (الحبس) وأدي ذلك لتغير استجابة الكاشف (Detector) حيث من معادلة فان ديمير:

(H) (Van deemeter equation : H)

ثابت الانتشار الدائري (A) + العامل المساعد في اتساع قاعدة المنحنى للانتشار الطولي (B/U) + عامل راجع لانتقال الكتلة (CU)

↓
(التي نقل عمل الانتشار الدائري
نصف قطر الحبيبات لذا ففي
الأعمدة الشعرية = صفر)

لذا فعملية برمجة معدل السريان مع درجات حرارة منخفضة يقلل النزيف الإدما (Bleeding) فتريد الخطية .

٨-١- مدى الجهد المستقطب داخل الكاشف خاصة كاشف الانتقاط الإليكتروني (E.C.D) ففي مدى معين من الجهد يعطى استجابة خطية وأقل من ذلك يعطى منحنى متسع القاعدة (مفلطح)

٢ - حساسية العمود (Column sensitivity) :

و يقصد بحساسية العمود درجة تأثيره علي استجابة الكاشف لتركيزات قليلة من المتبقيات في حدود جزء في البليون (Part Per Billion:ppb.10⁻⁹gm) و تتأثر حساسية العمود بالعوامل التالية :

- ٢-١- تزداد حساسية الكاشف Detector Sensitivity بانخفاض سرعة التدفق لحد معين رغم أن ذلك يزيد من وقت الحبس (وقت الاستبقاء) و العكس صحيح.
- ٢-٢- كمية ونوعية و درجة تحميل (Loading) و تجانس الحشو (Packing) Homogeneity و درجة الحرارة المثلى والتي يعطي عندها أكبر حساسية .
- ٢-٣- تزداد حساسية الكاشف بمدى معين من الجهد المستقطب الداخل للكاشف ويعطي استجابة خطية.

٣ - نمط الإزاحة Elution Pattern :

لكل عمود معين وتبعاً لنوع الوسط الثابت له (أي نوع المادة المدعمة Support) والطور السائل المغلف لحبيباتها (Liquid Phase) والمعياً به العمود [نمط إزاحة أو نمط فصل معين للمركبات المفصولة من خلاله أي ترتيب أو تعاقب (Sequence) لخروج مكونات مخلوط مفصول وذلك تبعاً لقيم وقت الحبس المطلق (R_t) أو قيم وقت الحبس النسبي (RR_t) .

ويتأثر نمط الإزاحة باختلاف درجة قطبية كل من مادة الانمصااص بالعمود والطور السائل حيث تكون باقي العوامل الأخرى والمؤثرة على الفصل ثابتة (درجة حرارة العمود-درجة حرارة مكان الحقن-معدل سريان الغاز-نوع الكاشف).

٤ - وقت الاستبقاء أو وقت الحبس (R_t : Retention time) :

يعرف وقت الحبس المطلق (R_t : Absolute Retention time) بأنه الوقت اللازم مروره ابتداء من وقت حقن العينة (وقت خروج منحنى المذيب الخاص بالعينة) وحتى خروج مركز منحنى العينة المزاح من العمود.

أما وقت الحبس النسبي (RR_t : Relative Retention time) وهو قيمة نسبية تعبر عن نسبة وقت الحبس المطلق لمركب بالنسبة لوقت الحبس المطلق لمركب قياسي (Reference Standard) وقيمته تساوى :

$$\text{وقت الحبس النسبي } (RR_t) =$$

وقت الحبس المطلق لمركب/وقت الحبس المطلق المرجح .

- ففي حالة السموم الهيدروكربونية العضوية الكلورونية يعد الأندرين (Andrin) هو المرجع القياسي مع استخدام كاشف الالتقاط (المسك) الإلكتروني (Electron Capture Detector : ECD) .
- أما في حالة السموم الفوسفورية العضوية فيكون المرجع القياسي الخاص بها هو مركب إيثيل باراثيون (Ethyl-Parathion) ويكون الكاشف المتخصص المستعمل هو كاشف اللهب الضوئي (Flame Photometric Detector : F.P.D) أو كاشف اللهب المتأين (Flame Ionization Detector : F.I.D)

وتستخدم قيمة وقت الحبس النسبي عند فصل عدد كبير من المركبات فيمكن أخذ قيمة الحبس المطلق (R_t) لأول مركب يظهر كمرجع وجعله مساويا للوحدة ثم ينسب إليه باقي أوقات الحبس المطلقة للمركبات الأخرى ويفضل استخدام قيمة وقت الحبس المطلق حيث هناك عامل مؤثر علي قيمة وقت الحبس النسبي (RR_t) وهو درجة حرارة العمود فقط والعكس لوقت الحبس المطلق .

ويتأثر وقت الحبس بالعوامل التالية :

٤-١- الكمية المستخدمة من المادة المدعمة فالأعمدة التي بها تحميل متوسط ٦٠% أو أقل تؤدي للحصول علي الحد الأعلى للحساسية مع الاحتفاظ بالزمن في حدود ٢٠ - ١٦ ثانية ، أما الأعمدة ذات التحميل العالي (Over Loading) فتعامل في درجات حرارة منخفضة مع زيادة سرعة سريان الغاز .

٤-٢- درجة حرارة العمود فكلما زادت درجة حرارة العمود كلما قل وقت الحبس و العكس صحيح .

٤-٣- الوزن الجزيئي و قطبية المادة المألثة ، فكلما زاد وزنها الجزيئي كلما زاد وقت الحبس حيث تتأثر القطبية كثيرا بالوزن الجزيئي للمركب .

٤-٤- حجم حبيبات المادة المدعمة فكلما زادت دقة و نوعة الحبيبات كلما زاد وقت الحبس .

٤-٥- معدل سريان الغاز الحامل (Gas Carrier Rate Flow) فزيادة معدل سريان الغاز عن حد معين يؤدي لخفض حساسية الكاشف .

٤-٦- طول العمود وقطره فكلما زاد طول العمود كلما زاد وقت الفصل و بالتالي أعطي نتائج أكثر دقة ، كذلك كلما قل نصف القطر كلما زاد وقت الحبس المطلق و أعطى نتائج جيدة و العكس صحيح .
٤-٧- نوعية المركب المفصول خاصة إذا ما عرف مسبقا قبل الفصل.

٥ - ثبات العمود الحراري (Column Thermal stability):

وهنا يكون من المرغوب فيه استخدام أعمدة ذات ثبات حراري عالي و بالتالي تكون مقاومة للانماء (Bleeding) وهنا يتم اختبار مادة الحشو (المادة المدعمة) والطور السائل (Liquid Phase) الأكثر حراريا ، فعلى سبيل المثال يتحمل درجة حرارة تصل إلى ٣٥٠ °م بينما الطور الثابت 200 - DC لا يتحمل درجة حرارة أعلى من ٢٠٠ °م .

٦- مقاومة مكونات العمود للاهتيار

(Resistance to column component decomposition):

يؤدي استخدام عمود كروماتوجرافي في فصل وتعريف وتقدير المركبات بدون تجهيز أو تهيئة للعمود (Conditioning) أو صيانة من وقت لآخر (Maintenance) إلى انهيار المركبات المفصلة عليه (Decomposition)

وأول أعراض الاهتيار هو تحول المكون المفصول لمشابه آخر (كتحويل مركب P-P-DDT إلى P-P-DDD ثم إلى P-P-DDE وبمعدل انهيار يصل إلى ٣٠% خاصة إذا ما كان العمود معبأ بمادة (OV-17/QF-1) .

وقد يكون السبب في ذلك هو النهاية الأمامية (الطرف الأمامي) للعمود بطول نصف بوصة حيث تترسب بداخلها بعض المواد الدخيلة على كتلة الصوف الزجاجي بأول العمود أو على المادة المألنة بأول بوصة في العمود من المادة المدعمة وهنا يجب التخلص منها وإعادة حشوها مرة أخرى بنفس مادة الحشو .

كذلك يفيد معاملة الأعمدة المعبأة حديثا (Prepared column) بمخلوط المبيالة وذلك بغرض إزالة عدد كبير من مناطق الانمصاص النشطة (Active

Sites) والتي تسبب انهيار بعض المركبات ، فإجراء عملية السيللة لهذه الأعمدة تمنع إعطاء نتائج سيئة في الفصل (Dramatic Results) .

٧-التحميل الزائد للحقن (Injection Loading) :

يؤدي الحقن المتكرر لحدوث انهيار للمركب المحقون وظهور ممثلات (Metabolites) له وهذا ما يلاحظ في الكروماتوجرامات الأربعة التالية والتي تم فصل مخلوط مكون من خمس مركبات فيها على عمود (OV-1/3Q-F-1) 2% فعند حقن مخلوط لخمسة مركبات بعمود معبأ حديثاً وحديث التوصيل بالكاشف أعطى الكروماتوجرام رقم I تم حقن نفس المخلوط بنفس العمود السابق ولكن بعد حقن ١٨ حقنة متتالية من مستخلص عينة دهنية تم فصلها بواسطة ١٥% داي إيثيل إيثر في البتروليم إيثر وعمود الفلوروسيل حيث كانت تحتوي الحقنة الواحدة على ٢٥ ملليجرام دهن وبعد ٣٠ دقيقة من آخر حقنة تم توصيل الكاشف ثم حقن المخلوط موضع البحث فظهر الكروماتوجرام الثاني II حيث انخفض في قمم المنحنيات (Decreased pick tops) وظهور تزييل (Tailing) وعندما تم تغيير مكان الحقن (Injection Insert) كذلك (Vykor glass) بمكان الحقن ثم أعيد الاثران لمدة ٣٠ دقيقة ثم حقن المخلوط مرة أخرى فأعطى الكروماتوجرام الثالث III والذي أظهر استعادة جزئية لكنها ليست على ما يرام (Dramatic Recovery) وبإجراء عملية تهيئة بالحرق (Heat Curing) لمدة يوم بليلة Over night مع التشغيل العادي (من حيث باقي الظروف) ثم الحقن بنفس المخلوط وتحت نفس الظروف الأولى ظهر الكروماتوجرام الرابع IV والذي يشير لحدوث استعادة شبه كاملة (Regeneration Semi Complete Recovery) . وباستعراض الكروماتوجرامات الأربعة فنجد أن العمود أصبح ملوثاً أو مخرب (Damaged) سواء نتيجة الحقن الروتيني المتكرر أو حقن عينات ليست على درجة عالية من النقاية (Clean up) يمكن إصلاحه من خلال تغيير شمع الحقن (Injection Insert) وكتلة الصوف الزجاجي المادة المألنة للعمود بطول البوصة الأولى .

وعليه فالتحميل (Loading) يؤدي لانخفاض تكريجي في الاستجابة لكثرة الحقن والذي يرجع لاستمرارية تراكم شوائب على مادة الحشو فتكون إحدى مظاهر التحميل ظهور تزييل (Tailing) أو لتراكم الشوائب فتؤدي لتكسير المركبات وعليه فتتطلب العمود من خلال تشغيله ليوم وليلة أو إجراء السيللة

أو تغيير وحدة Vykot Glass بأخرى جديدة نظيفة يمكن الحقن يؤدي لاستعادة مفاجئة في الحساسية وبالتالي الأداء العالي .

٤-ضابط حرارة الفرن (Oven temperature controller) :

يزود الفرن المثبت فيه العمود بضابط للحرارة والذي يكون غالبا من النوع (Isothermal Controller) حيث يتحكم في درجة الحرارة بالدرجة الواحدة سواء يدويا أو أوتوماتيكيا بمبرمج للحرارة (Temperature Programmer) تبعا للمتغيرات في الظروف المحيطة فتذبذب (Fluctuation) درجة حرارة الفرن بشدة تؤدي لحدوث دوائر بخط الأساس (Cycles In Baseline) مما يؤدي عادة لقراءات خاطئة وترجع هذه الذبذبات لعدم ثبات قوة الفولت (Voltage) والذي تغيير فيه أو في درجة حرارة الفرن يؤدي لتغيير معدل الفصل ووقت الاستبقاء وتتمتع أو تضيق قاعدة المنحنيات . فكل عمود ولكل طريقة تحليل ولكل مركب درجة حرارة خاصة يفصل عليها والتي تختلف من مركب لآخر (فالمركبات المفصولة ذات درجة الغليان المرتفعة تحتاج لوقت إزاحة أطول ودرجة حرارة أعلى أما المركبات المنخفضة في درجة غليانها فتزاح بسرعة العمود ولكن يحدث بها تداخل بالمنحنيات (Over Lopping) مع زيادة إدماء العمود أسيا مع رفع درجة الحرارة) كما أن استجابة الكاشف وطول وقت الاستبقاء يعتمد كثيرا على درجة حرارة الفرن الموضوع بداخله العمود فيزداد الاستبقاء على درجات حرارة المنخفضة للفرن والعكس كذلك نجد أن المنحنى يكون حاد (جيد الفصل) عندما تستخدم درجات حرارة مرتفعة في نفس الوقت قد تؤدي لظاهرة الإدماء للعمود (Bleeding) والتي يمكن التغلب عليها ببرمجة السريان (Flow rate programmer) على درجات حرارة منخفضة فيقل الإدماء مع زيادة الخطية (Linearity) مع معدل السريان .

٥-الكاشفات (Detectors) :

يقوم الكاشف باستشعار أو رصد (detection) لجزيئات المركب (أو المركبات) المفصولة والخارجة من العمود بطرق تختلف من حيث الفكرة المبني عليها طريقة عملها : أي الحصول على استجابة تتناسب طردياً مع تركيز المركب المار خلاله وهذه الاستجابة تكون في صورة إشارات (signal) تكبر وتميز فتعرف ثم تقدر كمياً .

حيث يتم بتجميع أبخرة جزيئات كل مكون من مكونات المخلوط المفصول من العمود كل على حدة بوحدة التجميع التجزيئي (Fraction collection) بمجرد خروجها من فتحة الخروج بالعمود (Out let port) بعد ذلك تبدأ جزيئات كل مكون مفصول في المرور للكاشف الذي يستشعرها (يرصدها) بمقياس فرق الجهد (Potentiometer) والذي يختلف نوعه وتركيبه تبعاً للتركيب الكيميائي للجزيئات المفصولة .

ويتم تقييم أداء الكاشف عن طريق :

- معايير الحساسية (Sensitivity parameters) :
- الضوضاء (Noise)
- الخطية (Linearity): حيث استجابة خطية مع التركيز (Linear response to concentration) حيث تكون كثافة الاستجابة ذات علاقة خطية مع تركيز المكون المقاس
- سرعة الاستجابة لأي تغير في تركيز جزيئات المركب سواء نتيجة التغير في تركيز العينة المحقونة أو تغيير نتيجة تمسرب في مجري سريان الغاز .
- التخصصية (Selectivity) في فصل مكونات ذات تركيب كيميائي معين
- الثبات : يجب وأن يظل ثابتاً علي مدى واسع من درجات الحرارة وألا يتأثر بتغير ضغط وسرعة سريان الغاز .

وفيما يلي أسترأض للكاشفات الشائعة الاستخدام فسى تعريف وتقدير متبقفات السموم والملوثات البيئية :

١-٥ كاشف الالتقاط الإلكتروني (ECD : Electron Capture Detector) :

تعد كاشفات الالتقاط (الأسر) الإلكتروني من الكاشفات غير المتخصصة المتسع نطاق انتشارها واستخدامها في عمليات التحليل الدقيق لدقتها العالية ولها أنواع تختلف تبعاً لنوع المصدر المشع المؤين للغاز تريتيوم (H^3) نيكل (Ni^{63}) و (SC^3H^3) وسوف يتم الحديث عن أكثر كاشفات الالتقاط الإلكتروني شيوعاً وهي :

١-١-٥ كاشف الالتقاط (الأسر : المسك) الإلكتروني من النوع تريتيوم (Tritium Electron Capture Detector : H^3 ECD)

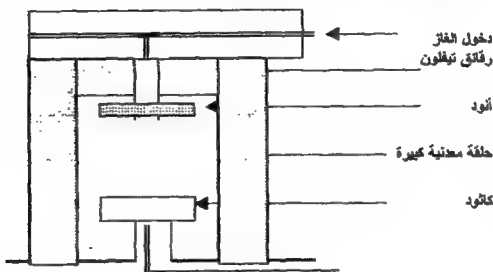
حيث يمر الغاز الحامل الخامل (inert carrier gas) وهو النيتروجين على المصدر المشع تريتيوم (H^3) حيث فترة نصف حياته تبلغ ١٢.٥ سنة (فيتاين الغاز (decay type) وتخرج منه جزيئات بيتا (β -Particles) في صورة طاقة تصطدم (Strike) بجزيئات الغاز الحامل (النيتروجين) فتؤينه فتخرج منه إلكترونات تتجذب للأنود نتيجة فرق الجهد بين الأنود والكاثود فتعطي نبضات (Signals) كتيار أساسي للخلفية (Back Ground Current : BGC) والذي يزداد بزيارة إلكتروناته المفتردة ، شكل رقم (٣٢-٧) :



وعند حقن المركبات الهيدروكربونية العضوية عالية الكهروسالبية (More electro negatively) ووصول أبخرتها الخارجة من العمود لغرفة التجميع ثم إلى الكاشف فإنها تأسر أو تملك وتلتقط إلكترونات الغاز الحامل المؤين تبعاً لدرجة تركيزها فتتكون أيونات سالبة نتيجة أسرها وتفاعلها سواء بالاتحام أو الانقسام



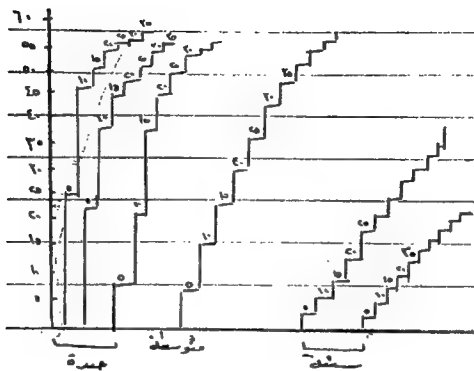
ونتيجة لهذا الالتحام يحدث انخفاض ملحوظ في التيار الكهربائي الذي يمكن استشراره بواسطة الإليكترو ميتر (Electrometer) ، ويظهر هذا النقص في التيار ويترجم في صورة منحنى (peak) يعلو خط الأساس وتتوقف مساحة المنحنى علي تركيز جزيئات المركب الاسر والملتقط للإلكترونيات الناتجة من الغاز الخامل المؤين شكل رقم (٧-٣٣) وهو ما يعتمد عليه عملية التحليل الكمي (Quantitative analysis) في حين يعبر مكان الخروج عن نوعية جزيئات المكون المفصول وهو ما يعتمد عليه التحليل النوعي (Qualitative analysis)



شكل رقم (٧-٣٢): رسم تخطيطي يوضح مكونات كاشف الالتقاط الإليكتروني .

وتعد الهيدروكربونات العضوية المحتوية علي هالوجين (Halogen) أقوي في التقاطها للإليكترونات وأيضاً نجد أن الهيدروكربونات العضوية الهالوجينية المحتوية علي فلور أقوي في التقاطها وأسرها للإليكترونات عن مثيلتها المحتوية علي الكلور والتي أكثر بدورها عن مثيلتها المحتوية علي البروم فالبيود. الكلور (F) < الكلور (Cl) < البروم (Br) < اليود (I) اتجاه الزيادة في أسر والتقاط الإلكترونات

اتجاه الانخفاض في نصف قطر الذرة



شكل رقم (٣٣٧): شكل تيار الخلفية (Back ground current profile)

كذلك الهيدروكربونات المحتوية علي مجاميع كربونيل (-CO-) ومجاميع داي كيتون (-Co-Co-) أو مجاميع نيترو (NO_2) أو الروابط الزوجية في حين يكون الكاشف غير حساس للمركبات الأليفاتية أو الكحولية . أي تعتمد استجابة الكاشف بدرجة كبيرة علي التركيب الجزيئي للمركبات المفصولة خاصة إذا ما احتوت علي إلكتروفورات (Electrophores) ذات تألف عالي (Affinity) للإليكترونات كالمركبات عديدة الهالوجين فتبلغ حساسيته 10^{-10} مول/سم³ عينة فالكاشف حساس جداً للمركبات العضوية التي لها كثافة إلكترونية عالية (High Electrons affinity) مثل هاليدات الألكيل (Alkyl Halides) والأحماض الكربوكسيلية والنترات والنتريلات والمركبات الكبريتية وشائبة الكبريت).

ويمكن الكاشف من تحسس تركيزات تصل للجزء في البليون (part per billion : ppb) أي على 10^{-10} جرام:نانوجرام (nanogram) حيث تكون أستجابته لها خطية (Linear response) حيث تبلغ خطيته ٥٠٠. ويستخدم الكاشف في مدي درجات حرارة تبلغ 225°C ومستوي الضوضاء ية أقل من 1×10^{-11} أمبير و أرتفاعها عن ذلك يثبط عملية تقدير المتيقيات الضعيفة التركيز حيث يبلغ التيار الأساسي المستخدم به (Typical standing current) حوالي 13×10^{-10} أمبير.

وتتأثر حساسية الكاشف بالعوامل التالية:

- قوة الفولت.
- قوة و مصدر الإشعاع (H^3) والذي يتم تنظيف رقائق المصدر المشع (Radioactive foil) بمحلول ٥% هيدروكسيد الصوديوم في الميثانول/ ساعة ثم ترفع وتغطس في الميثانول النقي ثم تجفف وتثبت بخلية الكاشف.
- معدل انسياب الغاز الحامل فاختلفه عن المدى المرغوب فيه لطريقة التحليل يؤدي إلى لنقص في درجة الأستشعار (Detectability) والعكس صحيح. وتكون استجابة الكاشف غير خطية (not linear) مع المركبات المحتوية علي مجاميع دالة أقل كهروسالبية.
- درجة نقاوة الغاز الحامل فكلما زادت درجة نقاوة الغاز الخامل زادت حساسيته .
- حدوث تزيف بالعمود (Column Bleeding) حيث تؤدي عملية نزيف أو إدماء العمود إلى انخفاض حساسيته .
- مستوي الضوضاء والذي يجب و ألا يزيد بأي حال عن 1×10^{-10} أمبير والضوضاء قد تكون لفترة قصيرة (Short term noise) وقد تكون إليكترونية أو ناتجة عن تلوث رقائق الكاثود المشع أو تلوث خلية الكاشف (Detector cell) .
- أو ضوضاء لفترة طويلة: (long term noise) : وتكون بسبب تلوث طبقة الكاشف أو عدم تهيئة العمود جيداً : (Improperly conditioned column)

- وكما سبق فزيادة مستوي الضوضاء يثبط عملية تحليل آثار المركبات (Traces) وهنا يجب فحصة من حيث التلوث أو وجود تأثيرات إلكترونية فوجود مستوي ضوضاء منخفض يعني تكبير في القوي (High amplification)
- ثبات التيار المستخدم (Standing (true) current) : وهو عامل مهم لحساسية واختبار الكاشف فهو مقياس لمعدل التقاط الإليكترونات الناتجة من تأين الغاز الخامل ويلاحظ أن التيار الملاحظ (Observed standing current) يعبر عن مجموع تيارى:
- التيار الملاحظ (Standing current) : حيث تقاس التيار الأول (S.C) كإتكسار (Deffection) على المسجل وذلك بعكس مفتاح الفولت من on إلى off.
- والتيار المتسرب عبر الألكترولود (Leakage current across electrode : LCAE) والناجم عن النزيف أو الإدماء الحاد بالعمود في خلية الكاشف .
- ويمكن تقديرهما بعدة حقنات ميكروليترية من محلول كلوريني (كلوردفورم) وعند الفصل وظهور الكلوروفورم بالعمود و وصوله للكاشف فإنه يشبع تيار (S C) ويظل ثابت كما هو بالمسار . (Inter electrode current) وهنا يجب تنظيف خلية الكاشف بمذيب الأسيتون وعليه فعندما يقل تيار (SC) فإن الحساسية تقل وتقل معها الخطية وهو ما يرجع لتلوث الغاز أو لتركيز المركبات على رقائق للمصدر المشع.
- ويلاحظ زيادة مستوي تيار (SC) عند ضعف قيمته المجدولة كذلك نقص الحساسية والتي تشير لحدوث (Excessive current leakage) عبر الإليكترود (Electrode insulators) أما إذا أنخفض تيار الأساس (S.C) عن نصف هذه القيمة فيشير إلى تلوث الرقائق (foils) أو تلوث الغاز الحامل وهنا تظهر انخفاضات سالبة (Negative dips) بجوار قمم المنحنيات (Positive peaks).

٥-١-٢- كاشف الإنلقاط (الأسر) الإليكتروني من النوع النيكل:
(Nickel (Ni⁶³) Electron Capture Detector: Ni⁶³ ECD)

وهنا يمر الغاز الحامل الخامل النيوتروجين أو مخلوط من الأرجون (Ar) والميثان بنسبة ١٥% والذي يعطى إستجابة خطية عالية (Linearizer) مع النيكل كمصدر مشع حيث فترة نصف صيانة تبلغ ١٢,٥ سنة .

حيث يتيح استخدام النيكل كمصدر مشع إلى إتاحة استخدام طرق تحليل ترتفع فيها درجة الحرارة بين ٢١٠ - ٣٥٠ °م ويتحملها حتى ٤٠٠ °م وبدون فقد النيكل المشع لنشاطه الإشعاعي في نفس الوقت يقل معه احتمال تلوث الكاشف على هذا المدى الحراري المرتفع.

وبمرور الغاز على المصدر المشع يتأين (Decay type) لجزيئات بيتا (β - particles) في صورة طاقة قليلة تصدم (Strike) بدورها بجزيئات الغاز الحامل فتؤينه وتخرج منه إليكترونات تتجذب للأنود نتيجة فرق الجهد بين الأنود والكاثود فتعطي نبضات (Signals) كتيار أساس للخلفية والذي يزداد بزيادة إليكتروناته المنفردة .

وكما سبق بالكاشف الأول تزداد حساسية مع الهيدروكربونات العضوية الهالوجينية خاصة المحتوية فيها على الكلور (كلور < الكلور < البردم < اليود) كذلك الهيدروكربونات المحتوية على مجاميع كربونيل وكربوكسيل ومركبات الداي كيتون والنيترو النتريلات والمركبات المحتوية على روابط زوجية .

ويتمكن الكاشف من تحسس (أستشعار) تراكيزات تصل حتى الجزء في الستريليونون (ppt : part per trillion) أي لمستوى البيكوجرام (Picogram) (١٠^{-١٢} جرام) حيث تكون استجابته خطية وتبلغ ١٠^٤ .

وتتأثر حساسية الكاشف بالفولت وقوى مصدر الإشعاع ومعدل انسياب الغاز الحامل ودرجة نقاوته أو بحدوث نزييف للعمود.

ويتم تنظيف الكاشف وهو مقفل من خلال حقنة قدرها ١٠٠ ميكروليتر ماء مقطر لعدة مرات على درجة حرارة ٣٠٠ °م والكاشف متصل بعمود غير معبأ (غير محشو) ثم يترك الجهاز يعمل ليوم وليلة

(over night) مع مراعاة تحاشي ملامسة الأصابع (finger print) لخلية الكاشف (Detector cell) .

كذلك يجب تسخين الكاشف قبل توصيله بعد ذلك بالعمود حتى لا تتكثف على الرقائق المشعة . كما يجب اختبار فتحه الخروج العليا بالكاشف والخاصة بمرور الغاز الخامل للخارج حتى لا تفقد بالمواد المتكثفة عليه كذلك يجب تجنب انجراف الهواء (مروحة - تكييف) على الكاشف فتؤدي إلى ضوضاء بخط الأساس.

ويبلغ التيار الأساسي المستخدم 10×10^{-10} أمبير ويعمل بالتيار المتردد (pulsed mode) وهنا يتم تغيير تردد القوي الكهربية من خلال تغيير تردد أو اتساع النبضة أو توماتيكيا للحصول على تيار ثابت بالأنود كدلالة وكدالة خطية لتركيز الإلكترونات الناتجة من تأين الغاز . أو يعمل بتيار ثابت (D.C) وهنا يتم تغيير الفولت للحصول على أقل تيار أساسي للخلية .

وتبلغ مستوي الضوضاء به 10×10^{-12} أمبير وأرتفاعها عن ذلك يثبط عملية تقدير آثار المتبقيات (Traces) .

والجدول التالي يوضح صفات كل كاشف تبعاً لنوع المصدر المشع:

جدول رقم (٧-١٠): الصفات المميزة لكاشفات الالتقاط الإلكتروني
تبعاً لنوع المصدر المشعة :

SC ³ H ³	Ni ⁶³	H ³	الخاصية
بيتا (B) ١٢,٥ ١٠٠ م ١٠×١ ^{-١٠} أمبير	بيتا (B) ١٢,٥ ٢٥٠-٢٢٥ م ١٠×١٣ ^{-١٠} أمبير	بيتا (B) ١٢,٥ ٢٢٥ م ١٠×١٣ ^{-١٠} أمبير	نوع الجسيمات الناتجة (Decay type) فترة نصف الحياة (Half life: t0.5) درجة الحرارة المستخدمة مع الكاشف تيار الأساس المستخدم standing c.
٥٠ ٧ ١٠ ١٠×٢> ^{-١٠} أمبير ^{١٢}	١٠٠٠ ٧ ١٠ ١٠×١> ^{-١٠} أمبير ^{١١}	٥٠٠ ٧ ١٠ ١٠×١> ^{-١١} أمبير	الخطية (Linearity) التخصصية (sp. Factors) (Hydroc) مستوي الضوضاء typical noise level

٥-٢- كاشف اللهب الضوئي (FPD : Flame Photometric Detector) :

كاشف شديد الحساسية متخصص للهيدروكربونات العضوية المحتوية علي الفوسفور أو الكبريت أو كلاهما كذلك المركبات المحتوية علي النيتروجين حيث يستشعر تركيزات صغيرة منها تصل إلي الجزء في المليون (ppb : Part per billion) أي لمستوي النانوجرام (nanogram) 10^{-9} جم .

وتبني آلية عمله علي أن حرق المواد أو المركبات العضوية يؤدي إلي انبعاث ضوئي (Optical Emission) وهو ضوء ذو طول موجي معين فإذا احتوت العينة علي الفسفور تنبعث منها أطوال موجية طولها ٥٢٦ نانوجرام أما إذا احتوت العينة علي الكبريت فينبعث منها أطوال موجية طولها ٣٩٤ نانوجرام ، شكل رقم (٧-٣٤).

حيث يتم حرق مكونات العينة المزاحة من العمود في لهب غني بالهيدروجين مع وجود الأكسجين لإعطاء لهب مختزل (Reduced flame) فعند مرور أبخرة جزيئات المركب المزاح من العمود علي اللهب تحترق ويكون ناتج عملية الاحتراق كميات متساوية من الإليكترونات والأيونات الموجبة كما بالتفاعل التالي:

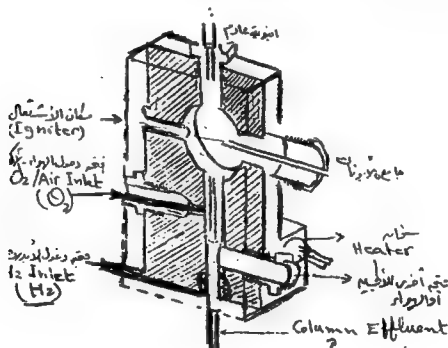


حيث تكون هذه الإليكترونات في حالة إثارة أو هياج (Excitation) غير طبيعية وبخروجها عن اللهب ترجع إلي حالتها الطبيعية (Ground state) مصدرة طاقة في صورة ضوء له طول موجب معين ففي حالة :

- المركبات المحتوية علي فوسفور تتحول إلي (HPO) ويقاس الطول الموجي المنبعث منها علي ٥٢٦ نانوميتر مع استخدام مرشح (فلتر) خاص بالفوسفور .

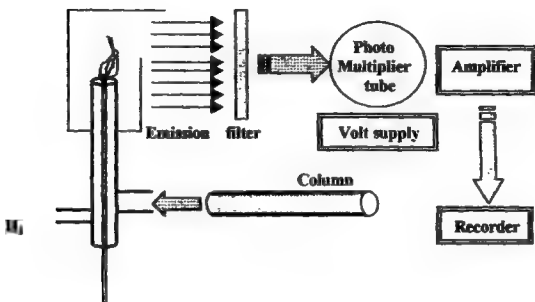
- المركبات المحتوية علي كبريت تتحول إلي (SO_2) ويقاس الطول الموجي المنبعث منها علي ٣٩٤ نانوميتر مع استخدام مرشح خاص بالكبريت.
- المركبات المحتوية علي فوسفور وكبريت تتحول إلي (SO)(HPO_2) ويقاس الطول الموجي المنبعث منها علي الطولين السابقين مع المرشحين معاً للفوسفور والكبريت.
- المركبات المحتوية علي النيتروجين تتحول إلي (NO_2) ويقاس الطول الموجي المنبعث منها علي نانوميتر.

ويتم تجميع الإشعاع الضوئي الناتج بمرآة قوية تمر علي فلتر ذو طول موجي مناسب للأشعة المنبعثة بهدف زيادة دقة الحسابية والاستجابة.



شكل رقم (٧-٣٤): رسم تخطيطي يوضح مكونات كاشف اللهب الضوئي

ثم يصطدم الإشعاع المتجمع بوحدة الأنابيب الضوئية (Photomultiplier tube) فتحول الطاقة الضوئية لطاقة كهربائية تغذي بها وحدة الإليكتروميتر فتحولها لصورة منسجمة لوحدة المسجل (Recorder) شكل رقم (٧-٣٥).



شكل رقم (٧-٣٥): رسم تخطيطي يوضح دائرة كاشف اللهب الضوئي

ومن العوامل التي تؤثر في حساسية الكشاف:

- قوة الفولت المستعمل : وتزداد حساسية الكاشف بزيادة الفولت في تيار الخلفية (Back ground Current) ولكن ذلك يؤدي في نفس الوقت لزيادة الضوضاء لذا يتم اختيار أعلى فولت مع أقل ضوضاء ممكنة .
- معدل انسياب الغاز فتزداد حساسية الكاشف عندما تكون نسبة النيتروجين: الأندروجين: الهواء هي ١ : ١ : ١٠ .
- حالة أنبوبة الضوء (Photomultiplier tube) .

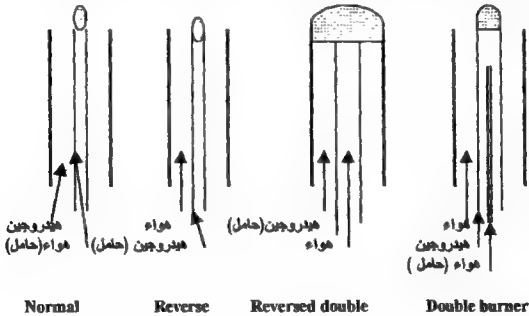
• حالة الكاشف .

• ويبلغ حساسية $10 \times 8 \times 10^{-13}$ جم / مم³ عينة بها كبريت.
 10×10^{-11} جم / مم³ عينة بها فوسفور.

• وإستجابة الكاشف خطية حتى 10^{-2}

وما هو جدير بالذكر أن هذا الكاشف متخصص لذا يحد من استعمال تعرض العنصر الذي له نفس الطول الموجب المطلوب وكذا حدود الأطوال الموجبة للمرشح حيث يزود بمرشح ٥٢٦ للفوسفور و ٣٩٤ للمبيكرون للكبريت .

ويجب إجراء صيانة دورية للكشاف من حيث نظافة بوابة اللهب وكذا ضرورة تغير الـ O-rings وتنظيف الكشاف كل ٦ شهور ويوضح شكل (٧-٣٦) نماذج مختلفة لمداخل الهواء والهيدروجين بأنواع مختلفة من كاشفات اللهب الضوئي .



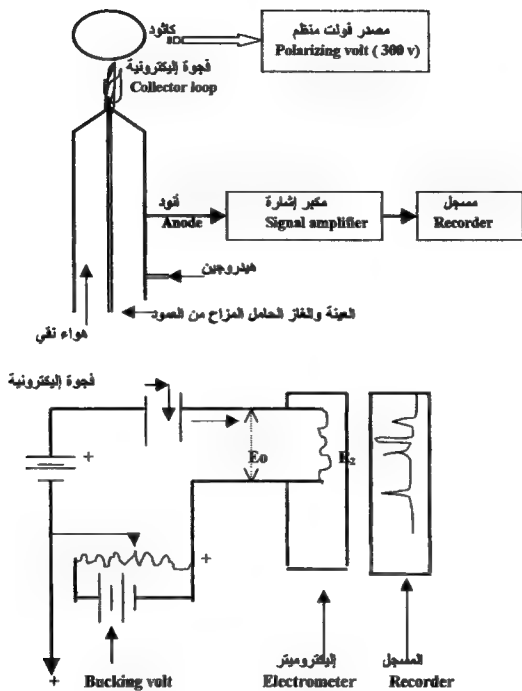
شكل (٧-٣٦): نماذج لمداخل الهواء والهيدروجين بأنواع مختلفة من الكاشف باللهب الضوئي.

٥-٣- كاشف اللهب المتأين (FID : Flame Ionization Detector) :

وهو كشاف غير متخصص حيث يعطي استجابة لأي مادة عضوية وهو حساس بالقدر المناسب للمبيدات العضوية والملوثات فيما عدا المركبات الهالوجينية ونجد أن حساسيته تتراوح بين ٢٥-٥٠٠ ميكروجرام لذا يفضل استخدامه في تحليل مستحضرات المبيدات من حيث مدى مطابقة المادة الفعالة وكذا بعض المواد الإضافية بها للمواصفات .

وأساس عمل الكاشف هو احتراق غاز الهيدروجين في وجود الأكسجين عند قمة اللهب (Flame tip) فينشأ تولد في الجهد الفولتي بين الأنود والكاثود وعند مرور جزيئات المركب أو مكونات العينة المزاحة من العمود تخترق اللهب وتحترق ويحدث لها تأين يكون من نتيجته خروج الإلكترونات وأيونات سالبة تزيد من الجهد بين الأنود والكاثود ويؤدي ذلك إلى زيادة الإشارة التي تغذي جهاز قياس فرق الجهد الكهربائي : وحدة الإليكتروميتر (Electrometer) ، شكل رقم (٧-٣٧) .

ونجد أن هذا الكاشف يعطي استجابة خطية تبلغ 10^7 وتتأثر حساسيته بمعدل انسياب الغاز وقوة الفولت المستعمل في اللولب المجمع (Collector loop) حيث يجب تنظيفه دورياً في حالات انخفاض الحساسية أو بزيادة ظهور الضوضاء بالكروماتوجرام وكما سبق القول فإن هذا الكاشف غير متخصص حيث يستجيب لكل المركبات العضوية فيما عدا حمض الفورميك والفورمالدهيد.



شكل رقم (٧-٣٧) رسم تخطيطي لدائرة كاشف اللهب التأين (FID)

٥-٤- كاشف اللهب المتأين القلوي (AFID : Alkali Flame Ionization Detector):

يستخدم في تتبع الهيدروكربونات العضوية المحتوية علي الفوسفور أو النيتروجين أو الكبريت إلا أن حساسيته للمركبات المحتوية علي الفوسفور تكون أعلى مقارنة بالمركبات المحتوية علي نيتروجين وكبريت حيث قد تقل عن المستوي السابق بمعدل يصل ١-٣ أضعاف الاستجابة للمركبات المحتوية علي فوسفور . ويمثل هذا الكاشف السابق إلا أن اللهب يحرق ملح قلوي (Alkaline Salt) وميكانيكية عمله غير معلومة بالضبط حتى الآن إلا أنها تعتمد علي تأين الذرات القلوية نتيجة الاحتراق مع التجاذب الشديد للإلكترونات. شكل (٧-٣٨).

ومن أمثلة الأملاح القلوية التي يمكن حرقها مع اللهب كلوريد البوتاسيوم (KCl) وكبريتات الرصاص (Pb₂SO₄) والأخيرة أفضلها حيث تعطي أقوى استجابة للمركبات المحتوية علي نيتروجين .

ويختلف تصميم الكاشف تبعاً لوضع اللهب فقد يقوم بوظيفة مزدوجة:

- تسخين الملح القاعدي وحرق العينة .
- أو يقوم بوظيفة منفردة حيث يستعمل خرزة التسخين الكهربائي (Heated bead) حيث يؤدي ذلك إلي اختزال الضوضاء بالكروماتوجرام .
- أو قد يستخدم التصميم المحتوى علي ثلاث إلكترونات.

ويتميز هذا الكاشف بانخفاض سعره وارتفاع حساسيته ولكن يحتاج لمعايرة مستمرة لتطايير أبخرة الملح للعمود تدريجياً مما يؤثر علي حساسيته، كذلك تتأثر حساسية بنوع الملح القلوي ومعدل انسياب الغاز والإمداد المستمر من ملح القلوي .

وتصل خطيته (linearity) إلي ١٠٠٠ للمركبات الفوسفورية ، ٥٠٠ للمركبات المحتوية علي نيتروجين .

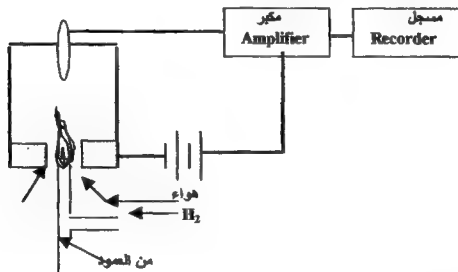
و مدي استيعابه (Detectability) يصل إلي:

- ١٠ × ١٠^{-١٤} جم/ ث ذرة فوسفور/جزئي .
- ١ × ١٠^{-١٢} جم/ث نيتروجين/جزئي

أما عامل التخصص (Specificity factor) : فيبلغ ١٥٠٠ للهيدروكربونات العضوية .

وللحصول على قياسات عالية الدقة يجب الأخذ في الاعتبار ضبط أمثلية الكاشف (Optimum) وذلك من خلال:

التحكم في معدل السريان (Flow rate control): حيث يجب وأن يكون معدل سريان الهيدروجين في أمثل معدلاته (٤٠ - ٤٥ مل/د) حيث أن أقل تغيير في معدل السريان (٠,٠١ مل/د) يؤدي لخط أساس غير منتظم ولهذا يوصى باستخدام المنظم ثنائي المرحلة (2- Stage regulator) علي مصدر الغاز مع منظم آخر للضغط (Fischer covemor) بين المصدر والعمود الكروماتوجرافي حيث يضبط المنظم الثاني علي ٤٠ باوند/ بوصة مربعة (psi) ويضبط فيشر علي ١٠ - ١٥ باوند / بوصة تدخل بعد ذلك علي الصمام الأبري (needle valve) وبالتالي يكون التحكم أدق عما لو ضبط الصمام الأبري نفسه علي ٤٠ باوند / بوصة^٢ (للهيدروحين) أما بالنسبة لمعدل سريان النيتروجين فيضبط علي ٤٠ مل/د إذا كان قطر العمود الداخلي ٢ مل وهذا يكون مستوي الضوضاء ١٠-١٣ - ١٠-١٤ أمبير ويكون الأساس ٣٠ × ١٠ - ١٢ أمبير وهذا يعطي أقصى استجابة وحساسية في تقدير الليونوفوسفات العضوية.



شكل رقم (٧-٣٨) رسم تخطيطي لدائرة كاشف اللهب المتأين القلوي

مصادر تلوث الكاشف:

- استخدام أعمدة كروماتوجرافية ملوثة خاصة المعبأة بواسطة 30 - SE أو OV-17 أو المماثلة لها والتي غالباً ما تنمي (Bleeding) حيث يحترق الطور السائل (سيليكون) في الشعلة إلى ثاني أكسيد السيليكون (SiO_2) فيترسب على كرة الملح فينخفض تيار الأساس وبالتالي تنخفض الحساسية. وتكمن المشكلة في سوء تهيئة العمود (column conditioning) والتي يجب وأن تكون ٤٨ ساعة على درجة حرارة أقل من الدرجة اللازمة للطور السائل بمقدار ٢٥-٥٠ °م مع عدم توصيل الكاشف.
- الاشتقاق (Derivatives): وهنا تستخدم مشتقات empolycetates أو أنواع مماثلة غير محتوية على السيليكون حيث لا يستخدم تراسي ميثيل سيليل (Tri methyl sylil).

- المذيبات (Solvents): كالبنزين من حيث صفات الحرق والمسبب لترسيب الكربون على قمة الملح (Salt tip) فتقل الحساسية فحرق مذيب نقي شرط أساسي لتقليل التلوث وعليه فالمذيبات الموصى بها هي خلات الميثيل أو الإيثيل أو الأسيتون أو الإيثر أو أي مذيب آخر مؤكسجن.

كما ويجب بالأخذ في الاعتبار النقاط التالية:

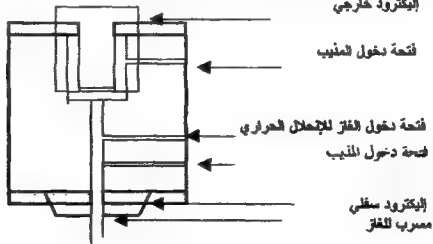
- تنظف كرة الملح (Salt belt) بواسطة الكشط أو الصنفرة وإن لم يجدي الصنفرة تصقل بعد فكها وتلميعها ثم يعاد تثبيتها مرة أخرى وإن لم يجدي ذلك يركب طرف جديد حيث أنه من الضروري إمداد مجال اللهب بتركيزات ثابتة من القلوي للحصول على درجة عالية من الحساسية.
- فعدم صيانتها يخفض الحساسية ويقل التيار الأساسي والذي يمكن تحسينه بعض الشيء من خلال زيادة معدل سريان الغاز.
- ويلاحظ أنه لا يجب تشغيل الكاشف أمام مروحة أو تكييف لتأثيرهما على الضوضاء فيعطي خط أساس غير منتظم.
- لا يجب تشغيل الكاشف على درجة حرارة أعلى من ٢٥٠ °م فهي لا تؤثر على الكاشف ولكن تزيد الضوضاء خاصة درجات الحرارة الأعلى من ٢٥٠ °م.

٥-٥- كاشف التوصيل الإليكتروني (Electrolytic Conductivity Detector):

يستخدم في تقدير المركبات الهيدروكربونية العضوية والمحتوية علي نيتروجين أو هاليدات أو كبريت حيث تبلغ حساسية المركبات المحتوية علي هالوجينات إلي ١٠^٤ مرة قدرة المركبات المحتوية علي نيتروجين أو كبريت خاصة مع توافر للظروف المؤكسدة .

أما تحت الظروف المختزلة فإن الهالوجينات والنيتروجين تعطي حساسية عالية حينما تعطي المركبات المحتوية علي كبريت حساسية أقل، أما المركبات الهيدروكربونية المحتوية علي أكسجين فلا تستجيب لها .
ويتركب من فرن حراري وقنطرة موصلة للجهد بخلية الكاشف ، شكل رقم (٣٩-٧) .

ويعتمد فكرة التقدير علي التحلل الحراري (Pyrolysis) للمكون ، لذا يستخدم غاز الهليوم الحامل ومعه مادة البلاتينيم (platinum) كعامل مساعد في أنيوية التحليل خاصة مع الاختزال مما يعطي حساسية واستجابة عالية في حالة الهالوجينات العضوية وقد تستخدم النيتروجين أو الهليوم كغاز حامل مع مادة البلاتينيم كعامل مساعد بنظام الأكسدة فينتج من سريان عملية التحلل مع ماء غير متأين انحلال الأيونات المطلوبة حيث تسير مع الماء لخلية التوصيل وبمرورها يؤدي لتكوين تيار يتناسب شدته مع تركيز الأيونات ثم تعدي بهذه الإشارة وحدة الإليكتروميتر .



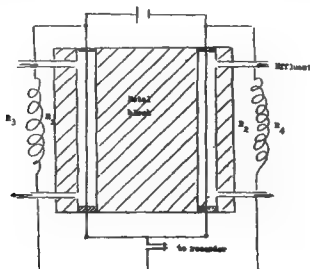
شكل (٣٨-٧) : يوضح تركيب كاشف التوصيل الأليكتروليتي

ويُطلب العمل بهذا الكشاف استعمال عينات علي درجة عالية من النقاوة مما يصعب من الوصول إلي الحساسية المتلي المطلوبة للمبتدئين في مجال تحليل مخلفات السموم بمكونات الأنظمة البيئية.

٥-٦- كاشف التوصيل الحراري (TCD : Thermal Conductivity Detector) :

وهو كاشف حساس ومستقر من حيث استجابته ، يسيط التركيب ويستجيب إلي درجة توصيل الغاز للحرارة .
ويستعمل في تقدير كل المركبات العضوية والغير عضوية وباستجابة منتظمة تبلغ ١٠^٤ .

ويتركب من سلك دقيق من البلاتين (أو التنجستين) يسخن كهربيا فتتغير درجة حرارته عند مرور الغاز ثم عند مرور الغاز الحامل ومعه مكونات العينة المفصولة حيث يستجيب للتغير الطفيف في الحرارة بسبب تغير في المقاومة والتي تظهر في صورة إنحراف بالجلفانومتر لعدم التوازن في قطرة وستن حيث تكبر هذه الإشارة ليتسني بها تحريك قلم يتحرك بسرعة منتظمة علي شريط ورقي لأعلي ولأسفل ، شكل رقم (٧-٣٩) .



شكل رقم (٧-٣٩): شكل تخطيطي لدائرة كاشف التوصيل الحراري.

أي أن خروج أي مكون مفصول بسبب نقص كبير واضح في درجة توصيل الحراري للغاز فيستجيب لها الكاشف .
لهذا يفضل غازي الهيدروجين والهليوم كغازات حاملة (gas Carriers) لكبر معاملهما التوصيلي للحرارة والذي يبلغ ٦-١٠ مرة قدر الغازات الأخرى.

٧-٥- كاشف الميكروكلولومتريك : (Micro Coulometric Detectors : MCD)

كاشف متخصص للمركبات الهيدروكربونية العضوية المحتوية علي الكلور أو البروم أو اليود عدا المركبات المحتوية علي فلور .

وتصل حساسيته إلي الجزء في المليون أو البليون (Part per million/ billion) أما حساسيته بالمركبات الفوسفورية العضوية خاصة المحتوية منها علي كيريت : ثيونوفوسفات (Thionophosphat) فتتحل بخلية البلاتينيوم (J-200-P) لحمض كبريتيك وتصل الحساسية إلي جزء في المليون .

وتعتمد فكرة الكاشف علي الاتحلال الحراري (Pyrolysis) للمركبات المراد تحليلها في فرن الاحتراق حيث :

- تتحلل المركبات الهيدروكربونية العضوية المحتوية علي كلور عند درجة ٩٠٠ م° فتعطي في وجود الأكسجين (H⁺ - Cl⁻) .
- أما المحتوية علي فوسفور فتتحل علي درجة ٩٥٠ م° في وجود الهيدروجين إلي فوسفين (phosphine) .
- أما المركبات النيتروجينية فتتحل لأمونيا في وجود المنشطات كلنيلكل وأكسيد الماغنسيوم وفي وجود الهيدروجين .
- أما المركبات الكبريتية فتتحل علي درجة ١٠٠٠ م° في وجود الأكسجين إلي ثاني أكسيد الكبريت.

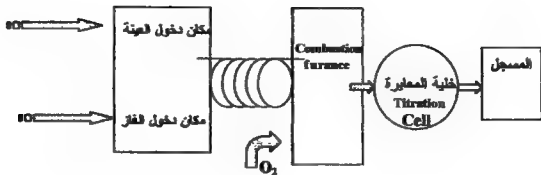
ويرتبط بالفرق وحدة معايرة (Titration cell) تحتوي علي أربعة إلكترودات ، شكل رقم (٧-٤٠) :

- ٥-٧-١- إلكترود قياسي (Reference electrode) :
- وهو سلك بلاتينيوم مغطي بالفضة (Silver plated platen) تركيز ثابت ومحاط بمحلول مشبع من خلاف الفضة ويعمل كنظام إلكترودي حساس يحافظ علي ثابت أيون الفضة علي السطح المعدني .
- ٥-٧-٢- إلكترود حسي (Sensor electrode) :
- سلك مربع من الفضة مغطي بالبلاتينيوم (platen plated silver) وموضوع في محلول إلكتروليتي فيحدث اختلاف في الجهد (potential difference) بين الإلكترود الحسي (S) والقياسي (R) فيسجل علي المكبر، أما في حالة عدم وجود عينة فيكون مقدار الطاقة بالمكبر يساوي صفر .
- ٥-٧-٣- مولد مصعدي (Generator anode) :
- ويصنع من الفضة .
- ٥-٧-٤- مولد (Generator Cathode)
- ويصنع من البلاتينيوم .

وتعتمد فكرة خلية المعايرة والتي تسمى بخلية (Halogen 200 - Silver cell) علي التأكسد الحراري للمركب في وجود الأكسجين أو علي الاختزال في وجود الهيدروجين والمزاح من العمود فتتحول العينة لأيونات مناسبة تدخل وحدة المعايرة فيتم التفاعل بين هذه الأيونات وأيونات الإلكتروليت بالخلية فيحدث اختلاف في الجهد حيث يبلغ عند التركيز الأمثل لأيون الفضة ٢٥٠ ملليفولت بين الإلكترود القياسي (R) والحس (S) .

وعند دخول أبخرة مركب كلوريني للخلية يتفاعل مع أيون الفضة فيقل تركيزها فيتغير الفرق في الجهد بين الإلكترود القياسي والحسي ونتيجة ذلك يملئ قطبي المولد ثانية بأيونات بالفضة وهنا تكون كمية التيار المحتاج إليه لملامشة هذا التغير في مستوى أيون الفضة لكي يعود لحالته الأصلية ٢٥٠ ملليفولت يتم إرسالها للمسجل ، شكل رقم (٧-٤٠) .

ويمكن قياس تركيز المركب بمستوي حساسية يبلغ النانوجرام ويقل مع المركبات الفوسفورية العضوية الثيونية (ثيوفوسفات) إلي الميكروجرام .



شكل رقم (٧-٤١) : رسم تخطيطي للجهاز وخلية المعايرة الأوتوماتيكية للكاشف

وبعد هذا الاستعراض المبسط لبعض كشافات الكروماتوجراف الغازي والتي تم تطويرها لتلائم مع أغراض التحليل المختلفة يوضح جدول (٧-١) تلخيص لأداء بعض كشافات الكروماتوجراف الغازي وأهم خصائصها.

جدول رقم (٧-١): ملخص لأداء بعض كشافات الكروماتوجراف الغازي

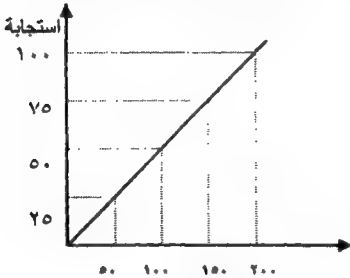
Detector	Responds To	Operating Range	Linearity	Gases Required For Operation	Advantages	Disadvantages
Flame Ionization	All organic compounds except formic acid and formaldehyde	10^{-5} to 10^{-2} g	10^3	Helium, nitrogen or argon as carrier gas. Hydrogen and air as combustion gases	1 Most generally used detector for organic analysis 2 Very sensitive 3 Wide linear range	1 Requires three separate gas supplies 2 Does not respond to formic acid and formaldehyde
Thermal Conductivity	Both organic and inorganic compounds	0.5×10^{-2} to 10^{-2} g	10^4	Helium (or argon) as carrier gas	1 Easy to use 2 No fire hazard 3 Only one gas supply required 4 Responds to inorganic compounds 5 Non destructive	1 Limited sensitivity 2 Limited linearity
Electron Capture	Halogenated compounds e.g. pesticides, herbicides	10^{-12} to 10^{-8} g	10^4	Nitrogen as carrier gas. Nitrogen/methane as quench gas	1 Very sensitive to halogenated compounds	1 Can be difficult to use 2 Easily overloaded by large sample injections 3 Easily contaminated
Alkali Flame Ionization	Phosphorus or nitrogen containing compounds e.g. Drugs, herbicides	(a) Phosphorus 5×10^{-11} to 10^{-2} g (b) Nitrogen 10^{-8} to 10^{-3} g	(a) 10^3 (b) 5×10^2	Nitrogen or argon as carrier. Hydrogen and air as combustion gases	1 Selective	1 Needs frequent calibration
Flame Photometric	Phosphorus or sulphur containing compounds e.g. pesticides, herbicides	(a) Phosphorus 5×10^{-11} to 10^{-2} g (b) Sulphur 3×10^{-10} to 10^{-4} g	(a) 10^3 (b) 10^2 obeying square law response	Nitrogen or argon as carrier. Hydrogen and air or oxygen as combustion gases	1 Very selective	1 Square law of sulphur mode presents difficulties 2 Response affected by contamination

استجابة الكاشف (Detector response) :

يلزم عمل معايرة (Calibration) لتقدير مدى استجابة الكاشف للتركيز المقاس من المادة المفصولة وهنا يجب الأخذ في الاعتبار أن يكون تركيز المادة داخل مجال استجابة الكاشف.
كما يجب أن يسبق عملية التقدير الكمي لمركب تقدير مدى الاستجابة الخطية للكشاف المستعمل والتي تختلف عن الاستجابة التقاسيية كما يلي :

١ - الاستجابة الخطية للكاشف Linear response :

حيث تكون الزيادة في استجابة الكاشف بنفس درجة مدى تضاعف التركيز فزيادة التركيز للضعف يؤدي لزيادة استجابة الكاشف للضعف أي أن الإشارات الناتجة من الكاشف تتناسب طرديا مع درجة التركيز وبالتالي يحصل منها على خط مستقيم ويمكن توضيح ذلك برسم العلاقة بين لوغاريتم التركيز وحساسية الكاشف على ورق نصف لوغاريتمي أو لوغاريتمي شكل رقم (٧-٤٢) :



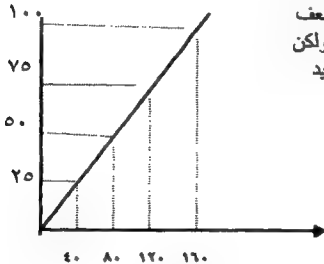
شكل رقم (٧-٤٢) : منحنى الاستجابة الخطية للكاشف

- فإذا كانت الاستجابة الخطية لحقنة ٥ ميكرو لتر من نفس المركب القياسي (٢٠٠ بيكو جرام) هي ٥٠ ملغم

- فإن الاستجابة الخطية لحقنة ٥٠ ميكرو لتر من نفس المركب القياسي (٢٠٠٠ بيكو جرام) هي ٥٠٠ مللم
- بينما كانت الاستجابة الخطية لحقنة ٥ ميكرو لتر من العينة ٥٠ مللم
- وعليه يكون التركيز = [استجابة العينة (٥٠) x تركيز المركب القياس (٢٠٠ مللم) / استجابة المركب القياسي (٥٠)
- في حالة الاستجابة الخطية - ٢٠٠ بيكو جرام (نفس تركيز المركب القياس حيث أن العلاقة خطية فيمكن حساب التركيز من المعادلة مباشرة
- وقد يمكن استخدام العلاقة الرياضية لمنحنى قياسي (K) يربط العلاقة بين التركيزات المترتبة ومساحة المنحنى لاستخراج قيمة أي تركيزات غير معلومة من خلال :
- $K = \text{استجابة الكاشف (Detector response)} / \text{التركيز (Concentration)}$
- حيث يتم الحصول على قيمة K من المنحنى القياسي كما سبق الإشارة إليها من قيمة ارتفاع المنحنى (peak height) على الكروماتوغرام الخاص بفصل المركب القياسي أو العينة مجال التقدير.

٢- الاستجابة التناسقية للكاشف (Proportionate response) :

- حيث تردد استجابة الكاشف بزيادة التركيز ولكن ليس بنفس الدرجة (النسبة) التي يتضاعف بها التركيز . والاستجابة هنا يمثلها خط مستقيم ولكن تختلف درجة ميله (Slope) :
- بمعنى أنه بزيادة التركيز للضعف تؤدي لزيادة درجة الاستجابة ولكن ليست للضعف ربما أقل أو أزيد
- شكل رقم (٧-٤٣) :



شكل رقم (٧-٤٣): منحنى الاستجابة المتناسبة للكاشف

- فإذا كانت الاستجابة لحقنة ٥ ميكرو لتر من المركب القياسي (٣ ناتوجرام) هي ١٠٠ ملغم .
- فإذا كانت الاستجابة لحقنة ١٠ ميكرو لتر من نفس المركب القياسي (٦ ناتوجرام) هي ١٨٠ ملغم .
- بينما كانت الاستجابة لحقنة ٥ ميكرو لتر من نفس العينة تسلوى ٥٠ ملغم .
- وعليه يكون التركيز =
- (استجابة العينة (٥٠) x تركيز المركب القياسي (٣) / استجابة المركب القياسي (١٠٠) في الاستجابة التناسقية = ١,٥ ناتو جرام .
- بينما يظهر من المنحنى القياسي لقيمة (K) أن استجابة مقدارها (٥٠ ملغم من العينة تقابل تركيز مقدار ١ ناتو جرام وعليه يتضح خطأ الحساب بالمعادلة السابقة ولذا فهي لا تصلح في حالة الاستجابة التناسقية .
- حيث أن % للخطأ بين التقدير بين = (١,٥ - ١) x ١٠٠ = ٣٣ %
- وعليه لابد من عمل المنحنى القياسي وحساب قيمة K .

استخدام مواد قياسية داخلية (Internal standards) :
تتغلب هذه الطريقة على جميع المشاكل التي سبق ذكرها في الطريقة السابقة وفيما يلي شرح هذه الطريقة :

- تضاف مادة I إلى مخلوط يحتوي على مادة معينة يراد تقديرها X ثم تحلل وينتج كروماتوجرام وحيث أن مساحة المنحنى (Peak) تتناسب طرديا مع وزن المادة المحقونة في حالة ما إذا كان الكاشف يستجيب خطيا مع التركيز :

$$A \propto W$$

وبالنسبة لمنحنى المادة (Peak x) في الكروماتوجرام فإن :

$$W_x K_x = A_x$$

حيث أن A_x = مساحة ال Peak x

W_x = وزن المكون x

K_x = معامل الاستجابة للمكون x

وبالنسبة لمنحنى (Peak i) في الكروماتوجرام السابق فإن :

$$W_i K_i = A_i$$

حيث أن A_i = مساحة المنحني، $peak_i$

W_i = وزن المكون K_i = معامل الاستجابة للمكون I .
وبقسمة المعادلة الثانية على المعادلة الأولى :

$$W_x = K \cdot W_i / W_x K_i = A_x / A_i$$

حيث $K = K_x / K_i$

وبذلك فإن $W_x A_i / W_x K_i = A$

- فإذا احتوت عينة على أوزان معروفة من المواد I ، X فعند حقنها نحصل على كروماتوجرام وبحساب المساحة نستنتج قيمة K وفي حالة العينات التي تحتوي على كميات غير معروفة من X ومضاف إليها كميات معروفة من I فعند تحليلها نحصل على كروماتوجرام تحسب منه مساحة المنحنيات ومن معرفة K في التجربة السابقة نستنتج وزن المادة X وتسمى المادة I باسم مادة قياسية داخلية ويجب أن يتوفر فيها الشروط التالية :
- تذوب مع العينة المراد تحليلها.
 - لا تتفاعل مع أي مكون من مكونات العينة .
 - تعطى منحنى واحد لا يتداخل مع أي مكون من مكونات العينة
 - قيمة R_i له لا تكون قريبة للمكون المراد تقديره .

وتنطبق جميع الشروط السابق ذكرها عمليا على المركبات التي لها التركيب الكيماوي متقارب مع المكون المراد تقديره.

ومن مميزات هذه الطريقة هو أن حجم العينة ليس مطلوب معرفته وثبات الجهاز ليس مطلوب بالتقدير المطلوب كما في طريقة استعمال مواد قياسية خارجية بالإضافة إلى أنه تتغلب على مشكلة فصل المواد فصلا كاملا من العمود وأيضا اختلاف استجابة الكشف للمركبات المختلفة وخاصة مع الكاشف (FID) .

معرفة عدد ذرات الكربون في المركبات ذات السلسلة المتجانسة :
يلاحظ في المركبات ذات السلسلة المتجانسة (هيدروكربونات - أحماض اليفاتية - كحولات أولى الخ) أن الوقت الذي يأخذه مركب معين

يحتوى على عدد من ذرات الكربون ليخرج من العمود (تحت ظروف ثابتة من حيث درجة الحرارة وسريان الغاز) يرتبط مباشرة بوقت ظهور المركبان اللذان يحتويان على عدد (n+1) (n-1) من ذرات الكربون كما في المعادلة التالية :

معامل فصل مجموعة مثيلين واحدة (Methylene separation factor : F)

$$^n + 1 / ^n = ^n / ^{n-1} =$$

والمعادلة التالية تبين معامل الفصل لمجموعتين مثيلتين :

$$^n = ^n / ^n - 2 = F_2 / ^n + 2$$

وباستخدام المعادلتين يمكن استنتاج عدد ذرات الكربون في المركبات المفصلة .

ويقدر عمليا طول السلسلة لعدد من المركبات ذات السلسلة المتجانسة كالآتي :

يجرى التحليل الكروماتوجرافي الغازي لثلاثة أو أربعة مواد قياسية (كل واحد مختلف عن الآخر بذرتين كربون) لهم نفس التركيب الكيماوي للمركب المجهول طول سلسلته على طور ثابت مناسب وتحت ظروف مناسبة وثابتة . تحسب أرقام الظهور للمركب القياسية ويؤخذ أحد هذه المركبات كمرجع وتحسب أرقام الظهور النسبية ثم لوغاريتماتها .

ترسم العلاقة ما بين لوغاريتم أرقام الظهور النسبية وعدد ذرات الكربون بيانيا . تحسب أرقام الظهور للمنحنيات المجهولة ثم أرقامها النسبية باستخدام المركب القياسي السابق استخدامه . تحسب لوغاريتمات أوقات الظهور النسبية للمنحنيات المجهولة ومنها يستنتج عدد ذرات الكربون باستخدام الرسم البياني والرسم البياني التالي يعتبر نموذجا لمعرفة طول السلسلة للمنحنيات الغير معرفة :

- يعتمد وقت الظهور (١) للمركبات على تركيبها الكيميائي فمثلا :
- ١- ترتيب أوقات ظهور المركبات الهيدروكربونية والأحماض المشبعة والأيسو و Anteiso والتي لها نفس عدد ذرات الكربون سواء على الأطوار القطبية أو الغير قطبية كما يلي : $n > Anteiso > Iso$
- ٢ - ترتيب أرقام ظهور المركبات الهيدروكربونية والأحماض الغير مشبعة التي لها نفس عدد ذرات الكربون كما يلي :
- ١-٢-طور قطبي : Saturated > Monocene > Diene > Triene > Tetraene
- ٢-٢-طور غير قطبي : Saturated < Monoene < Diene < Triene < Tetraene
- ٣ - يتوقف وقت الظهور للكهولات على موضع مجموعة الهيدروكسيل فالكهولات لها وقت ظهور أكبر من المركبات الهيدروكربونية والأحماض التي لها نفس عدد ذرات الكربون ويرتب وقت ظهورها سواء على الأطوار القطبية أو الغير قطبية كما يلي :
- Secondary alcohol < Tetraene alcohol < Primary alcohol

٦ - المكبرات : وحدة الإليكتروميتر (Amplifiers : Electrometer) :

تكبر الإشارات الناتجة من الكاشف قبل أن تصل إلى المسجل ولكي تصبح الإشارات معقولة أي أن ارتفاعات المنحنيات تقع داخل الكروماتوجرام فأنه يستخدم مفتاح يسمى ال Attenuator للتحكم في مقدار الإشارات الصادرة من الكاشف وقيمته هي مضاعفات القيم : X1; X2; X4; X8; X16; X32; X64; X128; X256 تحت القيم الأساسية : 10^1 ; 10^2 ; 10^3 ; ١ فأكبر قيمة له تمثل الإشارة الأساسية الخارجة من الكاشف وهي X1 - والقيم الأخرى أقل منها حيث تقلل الإشارة الأساسية بمقدار هو النسبة ما بين القيمة الموضوعية إلى أقصى قيمة فمثلا منحنى ارتفاعه ٥ سم باستخدام X2 فإن المنحنى يكون ارتفاعه = ١٠ سم باستخدام X1 . وهذه القيم مهمة جدا في تحديد ارتفاعات المنحنيات على الكروماتوجرام فمثلا عند حقن مركب وأعطى منحنى ذو ارتفاع معين والمطلوب هو خفض الارتفاع بمقدار العشر فأنه يوضع المفتاح على قيمة بحيث ينخفض الارتفاع بمقدار ١٠ مرات - وإذا خرج المنحنى خارج

الكروماتوجرام فإنه بزيادة قيمة ال Attenuator يخفض ارتفاع المنحني .
ويوجد مفتاح يسمى Back off Control على المكبر يلغى الإشارات الغير
مرغوبة عن طريق إضافة تيار كمعوض (Compensating current) .

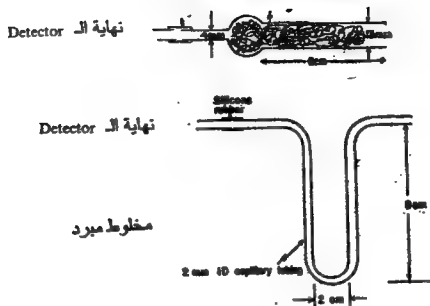
٧- المسجل (Recorder) :

يستجيب المسجل لأي إشارة كهربية يستقبلها من الإليكتروميتر والذي
يأخذ بدوره من الكاشف وعلى قد ما تأتي له هذه الإشارة مكثفة فإن القلم
يسعد أكثر من خط الأساس . وللمعظم المسجلات قابلية لتلقى الإشارة من
صفر وحتى ١ مللي فولت . يراعى تصغير المسجل يوميا وقبل بدء العمل
ويستخدم المسجل في التحليل الروتيني قلم حبر مفرد وتكون استجابته من
٠.٠٢٥ إلى ٢.٠ ثابتة ومزود بمفتاح يحكم سرعة Chart حسب رغبة القائم
بالتحليل .

ويلاحظ أثناء عملية التشغيل يتم :

- تصغير كل من وحدتي المسجل واليكتروميتر .
- تقدير التيار الأساسي (B G) الخاص بالكاشف باستخدام مفتاح
Bucking لتصغيره .
- حقن العينة يتم بعد ضبط حرارة الفرق والكاشف تبعاً للطريقة المتبعة
كذلك ضبط معدل سريان الغاز الحامل (ملل / د) .

وما هو جدير بالذكر أنه في بعض الأحيان قد يتطلب التحليل فصل
وتعريف مكونات العينة لذا يلزم استخدام Fraction collector حيث يستعمل
لفصل المركبات النقية الفردية للتحليل الاسبكتروميكوبي والتعرف عليها
ودراسة تركيبها . وتستخدم أنواع من Collectors للمركبات ذات درجة
الغليان المرتفعة نسبياً (أكبر من ١٠) شكل (٧ - ٤٤) كإسترات
الميثائل والكحولات وهيدروكربونات بشكل أنبوبة معبأة بأحكام بقطن صوفي
Cotton wool خالي من الدهن أو صوف زجاجي مبلل بكحول ميثانول أو أيثر
البترول وعندما يظهر المنحني توصل الأنبوبة بأخرى عندما يظهر منحني
آخر . وفي حالة للمركبات الأكثر تطايراً تستعمل أنابيب على شكل حرف U
ويجب تبريدها بوضعها في حمام يحتوي على مخلوط من الأسيتون والتلج



شكل رقم (٧-٤٤) : جامعات (Collectors) للمركبات تبعاً لدرجة غليانها

الجاف للتأكد من تمام تكتفها ولاسترجاع المادة المجمعة يغسل الـ C collector بواسطة ١٠ سم من إيثر البترول (٤٠ / ٦٠ م) ثم يبخر المذيب أما على حمام مائي أو بواسطة تيار من النيتروجين .

الاشتقاق (Derivatization) :

قد يصعب التحليل النوعي والكمي لمشتقات بعض المركبات لطبيعتها الكيميائية سواء إنخفاض درجة أو ثباتها الحراري وقطبيتها العالية أو لضعف معدل الفصل بالعمود المستخدم لوجود التداخلات بها فتأخذ نفس وقت الاستبقاء وتتعدد أنواعها :

١- الاشتقاق بالألكلة (Derivatization by Alkylation) :

وغالبا ما تجرى للمركبات الهيدروكربونية العضوية والمركبات الكرباماتية العضوية ومركبات اليوريا وتتم باستخدام يوديد الميثيل أو هيدروكسيد الصوديوم في داي ميثيل سلفوكسيد مما يجعل المركب الأصلي أكثر ثباتا للتحلل الحراري .

٢- الاشتقاق بالاستئلة (Derivatization by Acetylation) :

تتم عملية الاشتقاق بالاستئلة مع بعض المركبات المراد تحليلها فلقد أمكن تتبع مركب (Ethyl thephon) بعد عملية أستله بمركب داي آزوميثان (Diazo methane) بمستوى ٠,٠٥ جزء في المليون مع كاشف اللهب الضوئي (FPD) وعملية الاشتقاق قد تكون :

□ اشتقاق على الخط : (On line Derivatization) : وهنا يسخن المركب المراد تحليله مع نترا ألكيل أمونيوم (Tetra alkyl ammonium) في كحول الميثايل على درجة حرارة عالية عند الحقن وهو ما يحدث مع مركب فينيل - ن - ميثيل كربامات باستخدام مادة تراهي ميثيل فينيل أمونيوم هيدروكسيد حتى يعطي المركب المراد تحليله مشتقات لها درجة تطاير عالي يمكن قياسها . كذلك يمكن اشتقاق مركبات أوكسيم كربامات مع مادة تراهي ميثيل فينيل أمونيوم هيدروكسيد (MRH) فينتج مركب اكساميل ميثوكسيم مع فقد مجموعة كربامات . كذلك أمكن تحويل مبيقيات مركب الكلورفوكسيم الموجودة في المواد الغذائية الأسماك إلى تراهي ألكيل فوسفات بواسطة المعاملة بتراهي ميثيل فينيل أمونيوم هيدروكسيد عند مكان الحقنة على درجة حرارة ٢٨٠ °م حيث كانت كفاءة التحويل تتراوح بين ٤١-٧٤ % (Conversion efficiency) . ويجب الأخذ في الاعتبار إمكانية حدوث تلوث لحدوث تحلل حراري للمادة (TMAH) وخروج بعض النواتج الثانوية وكذلك تلوث قيمة الحقنة بالأجزاء المفتتة من الحاكم المطاطي والتي تعتبر من محددات استخدام هذه الطريقة .

□ الاشتقاق على مواد صلبة (Solid matrix Derivatization) :

أستتبقت هذه الطريقة للاشتقاق على المواد الصلبة المنقوعة مع مواد كاشفة مناسبة حيث تتكون المادة الصلبة من أعمدة صغيرة مشبعة بأكسيد ألومنيوم / أيدروكسيد بوتاسيوم أو أكسيد ألومنيوم / حمض كبريتيك أو أكسيد ألومنيوم / ثلاثي أو رباعي بوتاسيوم بيوتاكسيد مضاف لأي منها كمية صغيرة من العينة المراد اشتقاقها عند الحشو باستخدام البنزين ثم يسخن العمود لدرجة ولفترة مناسبة بعدها يتم فصل العينة بالبنزين ثم تحلل كروماتوجرافيا كذلك تستخدم هذه الطريقة في تحليل الهبتاكلور والاندوسلفان بالعينات البيئية والتي يصل فيها التركيز إلى ٥٠,٥١ جزء في المليون .

وما هو جدير بالذكر أن تحضير المشتقات للسموم الكارباماتية وكذا مشتقات حامض الفينوكسي والتراي أزين تكون ذات أهمية نظراً لعدم ثباتها الحراري هذا بالإضافة إلى أنها ذات طبيعة قطبية تجعلها لا تتطاير على درجات الحرارة المنخفضة لذا تجرى لها عمليات كيميائية مختلفة كالألكلة وغيرها للحصول على المشتقات المناظرة (المبيدات الكلورونية لا تواجه هذه المشكلة) وفيما يلي جدول (٧-١٢) توضح تقدير متبقيات بعض المركبات الهيدروكربونية العضوية الكارباماتية بدون اشتقاق مباشرة وكذا في حالات ما بعد الاشتقاق :

جدول (٧-١٢) تقدير متبقيات المركبات الهيدروكربونية العضوية والكارباماتية بدون اشتقاق (مباشرة) :

المركب	شروط الفصل للسموم الكروماتوجرافي الغازي	الكشف
كلوربايل	عمود طوله متر معبأ ١٥% SE-30 على جاز كروم (ب) ١٠٠ - ١٢٠ مش - مميل - ١٦٨ م .	AFID
ألدركترب - لاوترين بروبكتنر كلوربايل ميثوميل مويل أمينوكارب ميكناتريامات كاربوفورازن ميكناتريامات	عمود ٦ قدم ١٠٠% (DC-200) على كروموسورب WHP (٨٠ - ١٠٠ مش) مزيل - ١٨٠ م	CECD
كلوربايل	عمود طوله ٣م معبأ بمادة ٢% (SE-30) على كروموسورب Q (٨٠ - ١٠٠ مش) وعلى درجة ١٤٥ - ١٥٠ م .	ECD
ميثوميل	عمود طوله ١,٨ م معبأ بمادة ٦% (OV-210) / ٤% OV - ١٠١ على جاز كروموسورب Q (٦٠ - ٨٠ مش) ، ١٦ م	MC
كاربوفورازن ومثلاته	عمود ٢ قدم معبأ بمادة ٢٠% (SE-30) على جاز كروموسورب Z (٦٠ - ٨٠ مش) مميل - ١٦٥ م . أو عمود ٦ قدم معبأ بمادة ٦% (OV - ٢١٠ - ٤) OV - 101 (٦٠ - ٨٠ مش) ، ١٦٥ م . أو عمود ٤ قدم معبأ ٣% PIEZON A (٨٠ - ١٠٠ مش) كروموسورب WHP ، ١٦٥ م .	CECD CECD NP
كلوربايل - ميثوكارب - ميكناتريامات بروميكلرب	عمود ١,٧ م معبأ بالكروموسورب W (٦٠ - ٨٠ مش) مع معاملة بالكربونيلس وعلى درجة ١٢٨ - ١٨٣ م .	AFID

AFID	عمود طوله ٥.٥ م معاً بغينيل داي ايثانول أمين مكينات (١٠٠ - ١٢٠ مش) جاز كروموسورب Q ، ١٨٠ م .	بيروميكلرب
MC	عمود طوله ٧ قدم ٥ % R eoplex 400 + SE-52 (١ : ١) على كروموسورب W (٦٠ - ٨٠ مش) ، ١٦٠ م .	ميثلكامات metallamate

MC : Micro coulometric detector

EC : Electron Capture detector

AFID : Alkali Falam Ionization detector CECD : Coulson Electrolytic Eonductivity detector

N.P : Nitrogen phos phorus Detector

جدول رقم (٧-١٣) : اشتقاق المركبات الهيدروكربونية العضوية الكرباماتية لمجموع الفينول (Phenol Fragment)

نوع العينة	الاشتقاق	المركب
الخص - البسلة - القمح - ماء النهر	داي نيترو فينول	أثيرات : * بيوتاكلرب - كاريل - ميثوكلرب - برويكلرب
الخص - المسبخ - الطماطم - الجزر - الكرنب - تفاح بافانجان بقوليات الخضراء	داي نيترو فينول	* كاريونولات - كاريل - كاريوفوران - ديكاروفوران هيكيتولس - لاكترين - ميثلكامات - ميثوكلرب - ميكتاكلرب - سويلم - بروميكلرب - برويكلرب .
الذرة - القمح - أوراق الخضار - بقوليات الخضراء	داي نيترو فينول	* كاريونولات - كاريل - كاريوفوران - برويكلرب .
البطاطس - اللبة - البيض - سمجة حيوانية .	داي نيترو فينول	* كاريوفوران ومعدلاته .
الخص - التفاح .	داي نيترو فينول + داي نيترو تراي فلور وميثيل فينيل	* كاريل - ميثوكلرب - برويكلرب .
ماء النهر	داي نيترو تراي فلور وميثيل فينيل .	* كاريل - كاريوفوران .
ماء النهر	داي نيترو PFB	* ميثلكامات - كاريل
ماء النهر + عينات ترية	PFB	* كاريوفوران - كاريل - كيتوكلريوفوران
التفاح - أعشاب - كرنب - طماطم - لبن	MCA	أسترات : * كاريونولات - كاريل

تأريخ جدول رقم (٧-١٣) =

برسيم - فصوليا - بطيخ حلو	MCA	كاربايل
عينات الهواء	MCA	بروكسر
الحصى والكرب	DCBS	بريديكسر - كاربايل - كاربوفورون - مينو كارب - ميلكسا كاريقة.
الفرقة - اللبن	DCBS	كاربوفورون
تفاح - البطاطس - الأعشاب - ينجر	TCA	كاربايل - مويام
خس - البطاطس - الطماطم - الذينة	TCA	كاربوفورون وممتلئة
البرسيم - الفرقة - أعشاب - أتمجة حيوانية - لبن	TCA	بروكسر وممتلئة
بقوايا خضراء تفاح أفرقة تربة Trout bees beans	Brominated naphthal Brominated acetate	فينول بالبروم : كاربايل

جدول رقم (٧-١٤) : الاشتقاق لمجموعتي الأمين والكاربامويل (Derivatization of Amine or Carbomoyl fragment)

المركب	الاشتقاق	المحصول الموجودة عليه
- الديكارت - أمينو كارب - كاربونولات - كاربايل - كاربوفورون - داي ميتالان - سيكسكاربيلات - مويام بروكسر - برولان.	داي نيترو فينيان	المسبخ - التفاح - بروكلي - الطماطم - الخضار كرنب string beans
كاربايل - كوس بان - مويام - بروكسر - Ts umacide hopcida	داي نيترو فينيان	—
كاربايل - سيوشمول - سيكسكاربيلات.	داي نيترو فينيان	rape seed oil
كاربايل - لاديكارب - أمينو كارب - كاربايل - كاربوفورون.	ميثيل - سين - سيكل كاريات. ٤ - برومونيترال اميد	الخس
كاربايل	.	سبخ - شيكوريا
ميوشمول	.	نويكو

تفسير نتائج التحليل الكروماتوجرافي :

١ - تفسير نتائج التحليل الوصفي (Interpretation of Qualitative Analysis)
يعتمد التحليل الوصفي على معرفة قيمة وقت الحبس المطلق أو وقت الحبس النسبي لأي مركب طالما أن ظروف التحليل ثابتة من حيث مواصفات العمود المادة المعبأة وكذا درجة حرارة العمود ومعدل سريان الغاز الحامل حيث أن أول خطوة في التعرف تكون مقارنة قيمة وقت الحبس المطلق للمركب المجهول مع مثيلتها لمركب معروف سبق فصله تحت نفس الظروف وقد يستدعي الأمر تأكيد النتائج باستعمال أعمدة أخرى معبأة بمواد أخرى .

ولتفسير نتائج التحليل الوصفي يلزم الحصول على بعض المعلومات الأولية عن نوعية هذه المركبات وهو ما يفيد خاصة إذا ما كان القائم بالتحليل قليل الخبرة .

ففي حالة ظهور منحنيات متداخلة (Overlapping multiple peaks) أو منحنيات غير منتظمة فإن هذا يشير لوجود مركبات أخرى غير المكون المراد فصله . ويلزم فصلهم عن بعضهم في صورة منحنيات حادة غير متداخلة خاصة في حالات التحليل المتعدد للسموم ويلاحظ أن وقت الاستبقاء المطلق قد يحدث به تغير عند إعادة حسابه وتقديره وهو ما يحدث عندما يعاد التقدير مع زيادة عمر العمود أو كثرة استخدامه لذا يجب إعادة حسوه أو استبداله بأخر أو بسبب التذبذبات الحرارية أو لتغير في معدل السريان وهنا يعاد الفصل مرة أخرى ولكن على ظروف مختلفة للتأكد .

ويتم التعريف بقياس وقت الحبس المطلق بمدلولية المسافة التي ظهر عندها مركز المنحنى الخاص بالمركب ابتداء من وقت ظهور منحنى المنسوب المذاب فيم مكون العينة .

أما وقت الحبس فهو النسبة بين الوقت اللازم مروره ابتداء من ظهور منتصف قمة منحنى المركب المجهول منسوباً للوقت المستغرق واللازم حتى ظهور منتصف منحنى المكون القياسي أو المرجع :

$$\text{وقت الحبس النسبي } R_t = (RR_t) / R_r \text{ (المكون) } / \text{ المرجع}$$

التعريف المبدئي أو المؤقت أو الغير نهائي (Tentative Identification : T1):

أمكن استخدام فكرة وقت الاستبقاء النسبي (RR) في التعريف المبدئي لمخلوط من عدة مركبات وذلك من خلال :

□ حقن تركيز معين من المركبات القياسية النقية كل على وحدة حيث يتم حساب قيمة وقت الحبس المطلق لكل منها تحت ظروف تشغيل ثنائية • ولزيادة التأكد يمكن حقن مخلوط من المركبات القياسية السابقة معا تحت نفس الظروف فنجدها مطابقة لقيمة وقت الحبس لكل مركب قياسي بمفردة (Confirmatory test)

□ يحقن المركب المجهول تحت نفس الظروف السابقة ونقارن قيمة وقت الحبس المطلق له مع القيم السابقة للمركبات القياسية ومنها يمكن معرفة أسم المركب المجهول •

□ ولقد طورت هذه الفكرة بمعامل وكالتي EPA, F DA حيث تم حقن جميع مركبات المجموعة الواحدة : جميع المركبات الفوسفورية العضوية أو جميع المركبات العضوية الهيدروكربونية في عدة أعمدة مختلفة ثم تقدير قيم وقت الحبس لكل منها و بكل عمود عند درجات حرارة مختلفة مع تثبيت باقي الظروف الأخرى •

□ ثم يختار إحدى مركبات كل مجموعة ويعتبر مرجع (Reference) خاص لهذه المجموعة تحت عمود واحد ولكن باختلاف درجات الحرارة حيث يعتبر مركب الألدرين هو المرجع للمركبات الهيدروكربونية العضوية ومركب ميثيل باراثيون هو المرجع للمركبات الفوسفورية العضوية ثم تنسب إليها باقي قيم وقت الاستبقاء لباقي المركبات الأخرى وتسجيل في جدول •

□ وعندما يراد التعرف على مركب مجهول من هذه المجامع يتم حقنة في إحدى الأعمدة السابقة التي حقن المركب عليها وعلى نفس ظروف الفصل ثم يحسب قيمة وقت الاستبقاء النسبي له ثم تقارن بمثلثها في الجدول الخاص بنفس العمود وتحت نفس ظروف الفصل وبعد التعرف المبدئي أو المؤقت عليها ومعرفة أسمها يؤخذ هذا المركب ويتم عمل تركيز منه ثم يحقن على نفس الظروف وهنا نجد أن قيمة وقت الاستبقاء المطلق للمركب المجهول هي نفسها بالجدول •

□ ولزيادة التأكد يتم حقن ١٠ ميكرو لتر من المركب المتعرف عليه مضاف إليه ١٠ ميكرو لتر من المركب القياسي ويحقن معا وهنا نجد أن المنحنى الناتج منهما منحنى واحد ولكن مساحته كبيرة (لتضاعف التركيز) .

□ كما أنه قد يتم التأكيد سواء باستخدام كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة بملولية قيمة معدل السريان (R_f) أو باستخدام معامل التجزئى (p-value) بتقديرها كما سبق للمركب القياسي والمركب مجال التعريف وتحت نفس الظروف ومقارنة القيمتين أو باستخدام جهاز مطياف الكتلة والذي قد يرتبط في بعض المعامل بجهاز الكروماتوجرافى الغازي (GC-MS) كما سبق .

والجداول التالية (٧-١٥) توضح أثاث فكرة التعريف المؤقت والمبني لمركب مجهول :

جدول رقم (٧-١٥): تقيم وقت الحبس على عمود 10% DC-200

10% DC-200
Column Temperature, °C

170	174	178	182	186	190	194	198	202	206	
0.16	0.18	0.18	0.18	0.17	0.17	0.17	0.17	0.18	0.18	Mavuphob
0.27	0.28	0.28	0.28	0.29	0.29	0.29	0.29	0.30	0.30	2,4-D(IME)
0.34	0.34	0.35	0.35	0.35	0.36	0.37	0.37	0.38	0.38	Phorob
0.35	0.35	0.36	0.36	0.37	0.37	0.38	0.38	0.39	0.39	o-BHC
0.35	0.35	0.36	0.36	0.37	0.37	0.38	0.38	0.39	0.39	CDEC
0.38	0.38	0.39	0.39	0.40	0.40	0.40	0.41	0.41	0.41	2,4-D(IPE)
0.39	0.39	0.39	0.39	0.40	0.40	0.40	0.41	0.41	0.41	Somabac
0.41	0.41	0.41	0.41	0.42	0.42	0.42	0.42	0.43	0.43	Abrazac
0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.43	0.43	0.43	Daltonin
0.43	0.43	0.44	0.44	0.45	0.45	0.46	0.47	0.47	0.48	Lindane
0.48	0.48	0.48	0.48	0.49	0.49	0.49	0.49	0.50	0.50	2,4,5-T(IME)
0.38	0.38	0.38	0.38	0.40	0.41	0.41	0.42	0.43	0.43	o-BHC
0.50	0.50	0.50	0.50	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	2,4-D(IME)
0.45	0.45	0.46	0.47	0.47	0.48	0.48	0.49	0.50	0.51	o-BHC
0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	Hepachlor
0.67	0.67	0.67	0.67	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	2,4,5-T(IPE)
0.71	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	2,4-D(IME)
0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.53	0.53	Dichlorob
0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.46	0.46	0.46	0.46	Dimethion
1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	Alabac (REFERENCE)
0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	o-BHC
1.01	1.01	1.01	1.01	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1-Hydroxychlorobenzene
0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	M Parathion
1.29	1.29	1.28	1.28	1.27	1.26	1.26	1.25	1.24	1.23	Heptachlor Epoxide
0.77	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	Malathion
1.10	1.09	1.09	1.08	1.07	1.06	1.05	1.04	1.03	1.02	D C F A
1.28	1.28	1.27	1.27	1.26	1.25	1.24	1.23	1.22	1.21	Dyrene
1.65	1.64	1.62	1.61	1.59	1.58	1.57	1.55	1.54	1.53	o,p'-DDE
1.43	1.42	1.41	1.40	1.39	1.38	1.37	1.36	1.35	1.34	Chlorobenzide
1.03	1.02	1.02	1.01	1.00	0.99	0.99	0.98	0.97	0.96	E Parathion
1.64	1.63	1.62	1.61	1.60	1.59	1.58	1.56	1.55	1.54	Endosulfen I
2.05	2.07	2.05	2.02	2.00	1.98	1.96	1.94	1.92	1.90	o,p'-DDE
1.81	1.78	1.77	1.75	1.73	1.71	1.69	1.67	1.65	1.63	DDA(IME)
1.21	1.21	1.21	1.20	1.19	1.18	1.18	1.17	1.16	1.15	Copran
1.30	1.29	1.29	1.28	1.27	1.26	1.25	1.24	1.23	1.22	Folpet
1.99	1.98	1.96	1.95	1.93	1.92	1.90	1.89	1.87	1.86	Dieldrin
2.60	2.58	2.55	2.48	2.45	2.41	2.38	2.34	2.30	2.27	Parathion
2.13	2.11	2.08	2.06	2.04	2.01	1.99	1.97	1.94	1.92	o,p'-DDD
2.80	2.78	2.73	2.70	2.72	2.68	2.65	2.61	2.58	2.54	o,p'-DDT
2.22	2.20	2.18	2.17	2.16	2.13	2.11	2.08	2.05	2.02	Endrin
3.97	3.92	3.90	3.86	3.82	3.80	3.76	3.72	3.69	3.64	Chlorobenzene
2.72	2.69	2.68	2.62	2.59	2.56	2.52	2.48	2.45	2.42	o,p'-DDD
2.39	2.37	2.35	2.34	2.32	2.30	2.28	2.26	2.24	2.22	Endosulfen II
3.04	3.00	2.98	2.91	2.88	2.81	2.77	2.72	2.68	2.65	Ethion
3.72	3.67	3.62	3.57	3.51	3.46	3.40	3.35	3.29	3.24	o,p'-DDT
3.92	3.87	3.82	3.76	3.71	3.65	3.61	3.56	3.50	3.45	Carbophenothion
2.33	2.31	2.30	2.28	2.26	2.23	2.20	2.17	2.14	2.11	Dien I
6.8	6.8	6.7	6.6	6.4	6.2	6.1	5.9	5.8	5.6	Nitraz
6.1	6.0	5.8	5.7	5.6	5.4	5.2	5.0	4.8	4.6	Methoxychlor
4.97	4.92	4.90	4.82	4.77	4.70	4.64	4.58	4.52	4.46	Obac II
4.4	4.3	4.2	4.1	3.97	3.88	3.72	3.62	3.50	3.38	Tetradifon
6.1	6.1	6.2	6.0	5.90	5.81	5.68	5.56	5.45	5.33	Asinophenathyl

*Retention ratios, relative to aldrin, of 48 pesticides on a column of 10% DC 200 at temperatures from 170 to 204°C; support of Chromasorb W.H.P., 80/100 mesh, electron capture detector, trifluoromethane, packed plate; 0.5 ml/min flow rate measured from injection point. Arrow indicates retention on column measured with carrier flow at 120 ml per minute.

جدول رقم (٧-١٦) تقيم وقت الحيس على عمود 5%DC-200/7.5%QF-1

5%DC-200/7.5%QF-1
Column Temperature, °C.

170	174	178	182	186	190	194	198	202	204	
0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	Mevinphos
0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.41	0.41	0.41	0.41	2,4-D(ME)
0.43	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.45	0.45	0.45	0.45	Phorate
0.43	0.43	0.44	0.44	0.44	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	α-BHC
0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.46	0.47	0.47	0.47	CDEC
0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.55	0.55	0.55	0.55	2,4-D(HF)
0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	Sinazafe
0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	Atrazine
0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	Diazinon
0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	λ-cyhalothrin
0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	2,4,5-T(ME)
0.67	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	β-BHC
0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	2,4-D(BE)
0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	δ-BHC
0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	Heptachlor
0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	2,4,5-T(HF)
0.68	0.67	0.66	0.65	0.64	0.63	0.62	0.61	0.60	0.59	2,4-D(BEII)
0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	Dichloro
0.65	0.64	0.64	0.63	0.62	0.61	0.60	0.59	0.58	0.57	Omethoate
1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	Reten. REFERENCE
1.02	1.01	1.01	1.01	1.00	1.00	0.99	0.99	0.98	0.98	Rotenol
1.27	1.25	1.24	1.22	1.21	1.20	1.19	1.18	1.17	1.16	1 Hydroxyphenol
1.24	1.23	1.21	1.21	1.19	1.18	1.16	1.14	1.13	1.11	β-Permethrin
1.54	1.53	1.53	1.51	1.51	1.50	1.49	1.48	1.47	1.47	Heptachlor Epoxide
1.72	1.71	1.69	1.67	1.65	1.63	1.61	1.59	1.57	1.56	Meliphen
1.70	1.69	1.67	1.65	1.63	1.61	1.59	1.57	1.55	1.54	D C P A
1.54	1.53	1.51	1.50	1.49	1.48	1.47	1.46	1.45	1.44	Dyrene
1.60	1.59	1.57	1.55	1.53	1.51	1.50	1.49	1.47	1.46	α,β-DDE
1.62	1.61	1.59	1.58	1.57	1.55	1.54	1.52	1.51	1.50	Chlor benzoate
2.14	2.11	2.09	2.07	2.05	2.03	2.01	1.99	1.97	1.95	β-Permethrin
2.00	1.98	1.97	1.96	1.94	1.92	1.91	1.90	1.89	1.88	Ethion
2.15	2.13	2.11	2.09	2.07	2.05	2.03	2.01	1.99	1.97	Endosulfen I
2.28	2.25	2.22	2.20	2.18	2.15	2.13	2.10	2.07	2.04	α,β-DDE
2.28	2.25	2.22	2.20	2.18	2.15	2.13	2.10	2.07	2.04	DDA(ME)
2.35	2.33	2.31	2.29	2.26	2.23	2.21	2.19	2.17	2.14	Capten
2.24	2.22	2.21	2.19	2.17	2.15	2.13	2.10	2.08	2.06	Folpet
2.49	2.46	2.43	2.40	2.37	2.34	2.31	2.28	2.25	2.21	Dieldrin
2.42	2.39	2.36	2.33	2.30	2.27	2.24	2.21	2.18	2.15	Permethrin
2.37	2.35	2.33	2.30	2.28	2.25	2.22	2.20	2.17	2.14	α,β-DDE
2.91	2.87	2.84	2.81	2.78	2.75	2.72	2.69	2.66	2.63	α,β-DDE
2.91	2.79	2.76	2.73	2.69	2.67	2.65	2.62	2.60	2.58	α,β-DDE
2.86	2.83	2.81	2.78	2.75	2.72	2.69	2.66	2.63	2.60	α,β-DDE
2.82	2.79	2.76	2.73	2.69	2.67	2.65	2.62	2.60	2.58	α,β-DDE
3.22	3.19	3.16	3.13	3.11	3.07	3.05	3.02	2.99	2.97	Endosulfen II
4.10	4.04	3.98	3.91	3.85	3.79	3.73	3.66	3.60	3.54	Ethion
4.67	4.60	4.53	4.46	4.39	4.32	4.25	4.18	4.11	4.04	α,β-DDE
4.12	4.06	4.00	3.94	3.88	3.82	3.76	3.70	3.63	3.57	Carbofenthiol
5.2	5.2	5.1	5.08	5.07	5.06	5.05	5.04	5.03	5.02	Dieldrin
5.38	5.31	5.25	5.19	5.13	5.07	5.01	4.95	4.89	4.83	Misc
6.5	6.5	6.4	6.2	6.1	5.97	5.83	5.71	5.58	5.43	Methoxychlor
7.6	7.6	7.5	7.2	6.8	6.5	6.2	5.9	5.6	5.3	Dieldrin
11.6	11.4	11.2	10.9	10.7	10.4	10.2	10.0	9.7	9.5	Terbufos
12.5	12.2	12.0	11.7	11.4	11.2	10.9	10.6	10.4	10.1	Asiaphenanthrin

Retention ratios, relative to dieldrin, of 40 pesticides on a column of 5% DC-200/7.5% QF-1 at temperatures from 170 to 204°C; support of Chromosorb W.H.P., 60/80 mesh; electron capture detector, tritium source, parallel plate; all absolute retention times measured from injection point. Arrow indicates optimum column operating temperature with carrier flow at 120 ml per minute.

جدول رقم (٧-١٧) تقیم وقت الحیس علی عمود 4% SE-30 / 6% OV-210

4% SE-30/6% OV-210
Column Temperature, °C.

	174	178	182	186	190	194	198	202	204	
0.04	0.04	0.04	0.07	0.07	0.07	0.08	0.08	0.09	0.09	Dichlorvos
0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.07	0.07	TXH
0.14	0.14	0.15	0.15	0.15	0.16	0.16	0.17	0.17	0.18	Nerophos
0.15	0.15	0.16	0.16	0.17	0.17	0.18	0.18	0.19	0.20	Demeton Thiono
0.16	0.16	0.17	0.17	0.18	0.18	0.19	0.19	0.20	0.21	Thionazin
0.20	0.20	0.21	0.21	0.21	0.22	0.22	0.22	0.23	0.24	Ethoprop
0.21	0.21	0.22	0.22	0.22	0.23	0.23	0.24	0.24	0.25	Phorate
0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.28	0.28	0.28	0.29	0.30	Sulfotop
0.27	0.27	0.28	0.28	0.28	0.29	0.29	0.30	0.30	0.31	Mirim
0.28	0.28	0.29	0.29	0.29	0.30	0.30	0.31	0.31	0.32	Oxydemeton Methyl
0.30	0.30	0.31	0.31	0.31	0.32	0.32	0.32	0.33	0.34	Diazinon
0.32	0.32	0.33	0.33	0.33	0.34	0.34	0.35	0.35	0.36	Demeton Thiole
0.31	0.31	0.32	0.32	0.33	0.33	0.34	0.35	0.35	0.36	Disulfoton
0.34	0.34	0.35	0.35	0.36	0.36	0.37	0.37	0.38	0.40	Diazoxon
0.40	0.40	0.41	0.41	0.41	0.42	0.42	0.43	0.43	0.44	Dichlorfenthion
0.46	0.46	0.47	0.47	0.47	0.48	0.48	0.48	0.49	0.50	Biothiazole
0.48	0.48	0.49	0.49	0.50	0.50	0.50	0.51	0.51	0.52	Romel
0.51	0.51	0.52	0.52	0.52	0.53	0.53	0.53	0.54	0.54	Cyoxak
0.55	0.55	0.56	0.56	0.56	0.57	0.57	0.58	0.58	0.59	Rotenon
0.56	0.56	0.57	0.57	0.58	0.58	0.59	0.59	0.61	0.61	Monocrotophos
0.54	0.54	0.55	0.55	0.56	0.56	0.57	0.58	0.59	0.60	Chlorpyrifos
0.56	0.56	0.57	0.58	0.59	0.59	0.60	0.60	0.61	0.62	Zytron
0.62	0.62	0.63	0.63	0.63	0.64	0.64	0.64	0.64	0.65	Fenitrothion
0.67	0.67	0.68	0.68	0.68	0.69	0.69	0.69	0.70	0.70	Malaoxon
0.72	0.72	0.73	0.73	0.73	0.74	0.74	0.75	0.75	0.76	Methyl Parathion
0.81	0.80	0.80	0.80	0.80	0.79	0.79	0.79	0.79	0.78	Malathion
0.86	0.85	0.85	0.85	0.84	0.84	0.84	0.85	0.85	0.86	Fenitrothion
0.94	0.93	0.93	0.93	0.92	0.91	0.91	0.91	0.90	0.90	Bromophos
0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	Methyl Parathion
0.93	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.91	0.91	0.91	0.90	Phenothiaz
0.91	0.91	0.91	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.91	0.91	Bromophos Ethyl
0.94	0.94	0.94	0.93	0.93	0.93	0.93	0.94	0.94	0.94	Schradan
0.96	0.96	0.96	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.98	Dicophon
1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	Eth Parathion
1.02	1.02	1.01	1.01	1.01	1.01	1.00	1.00	1.01	1.01	Acidiflathion
1.02	1.02	1.02	1.02	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	Tetrafluorophos
1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.09	1.09	1.09	Cyromazine
1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13	DEF
1.13	1.13	1.13	1.13	1.13	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	Phosphamidon
1.17	1.17	1.17	1.17	1.16	1.16	1.16	1.15	1.15	1.14	Foxes
1.24	1.24	1.23	1.23	1.22	1.21	1.21	1.20	1.19	1.18	Ethyl Parathion
1.22	1.22	1.22	1.22	1.22	1.21	1.21	1.21	1.20	1.20	Methidathion
1.24	1.24	1.23	1.23	1.23	1.22	1.22	1.21	1.21	1.20	Tetrafluorophos
1.24	1.24	1.23	1.23	1.23	1.22	1.22	1.21	1.21	1.20	Ethion
1.24	1.24	1.23	1.23	1.23	1.22	1.22	1.21	1.21	1.20	Carbophenoxon
1.24	1.24	1.23	1.23	1.23	1.22	1.22	1.21	1.21	1.20	Carbophenoxon
1.24	1.24	1.23	1.23	1.23	1.22	1.22	1.21	1.21	1.20	Phenidazon
1.24	1.24	1.23	1.23	1.23	1.22	1.22	1.21	1.21	1.20	Fenvalfenthion
1.24	1.24	1.23	1.23	1.23	1.22	1.22	1.21	1.21	1.20	Imidan
1.24	1.24	1.23	1.23	1.23	1.22	1.22	1.21	1.21	1.20	EPH
1.24	1.24	1.23	1.23	1.23	1.22	1.22	1.21	1.21	1.20	Fenphos
1.24	1.24	1.23	1.23	1.23	1.22	1.22	1.21	1.21	1.20	Azinphos Ethyl
1.24	1.24	1.23	1.23	1.23	1.22	1.22	1.21	1.21	1.20	Azinphos Methyl
1.24	1.24	1.23	1.23	1.23	1.22	1.22	1.21	1.21	1.20	Cyanothos

Retention ratios, relative to parathion, of 54 organophosphorus pesticides on a column of 4% SE-30/6% OV-210 at temperatures from 170 to 204°C; support of Gas Chrom-Q, 80/100 mesh; flame photometric detector, 5260 Å filter; all absolute retentions measured from injection

جدول رقم (٧-١٨): قيم وقت الحس على عمود 4% SE-30/6% OV-210

4% SE-30/6% OV-210
Column Temperature, °C.

	174	176	182	186	190	194	198	202	204		
0.04	0.06	0.06	0.07	0.07	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	Dichlorvos
0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.07	TEPP
0.14	0.14	0.14	0.15	0.15	0.15	0.16	0.16	0.17	0.17	0.18	Methylphos
0.15	0.15	0.16	0.16	0.16	0.17	0.17	0.18	0.18	0.19	0.20	Dimethyl Thio
0.16	0.16	0.17	0.17	0.18	0.18	0.19	0.19	0.20	0.20	0.21	Thiometh
0.27	0.20	0.20	0.21	0.21	0.21	0.22	0.22	0.23	0.23	0.24	Ethylphos
0.21	0.21	0.22	0.22	0.23	0.23	0.24	0.24	0.25	0.25	0.26	Phorate
0.27	0.27	0.27	0.28	0.28	0.29	0.29	0.30	0.30	0.31	0.31	Sulfotapp
0.23	0.23	0.24	0.24	0.25	0.25	0.26	0.26	0.27	0.27	0.28	Malel
0.24	0.24	0.25	0.25	0.26	0.26	0.27	0.27	0.28	0.28	0.29	Dicydimethyl Methyl
0.27	0.27	0.28	0.28	0.29	0.29	0.30	0.30	0.31	0.31	0.32	Diazinon
0.30	0.30	0.31	0.31	0.32	0.32	0.33	0.33	0.34	0.34	0.35	Dimethion
0.32	0.32	0.33	0.33	0.34	0.34	0.35	0.35	0.36	0.36	0.37	Dimethyl Thio
0.31	0.31	0.32	0.32	0.33	0.33	0.34	0.34	0.35	0.35	0.36	Disulfoton
0.30	0.30	0.31	0.31	0.32	0.32	0.33	0.33	0.34	0.34	0.35	Diazoxon
0.40	0.40	0.41	0.41	0.42	0.42	0.43	0.43	0.44	0.44	0.45	Dichlorfenthion
0.46	0.46	0.47	0.47	0.48	0.48	0.49	0.49	0.50	0.50	0.51	Dimethoate
0.48	0.48	0.49	0.49	0.50	0.50	0.51	0.51	0.52	0.52	0.53	Monel
0.51	0.51	0.52	0.52	0.53	0.53	0.54	0.54	0.55	0.55	0.56	Cyano
0.55	0.55	0.56	0.56	0.57	0.57	0.58	0.58	0.59	0.59	0.60	Malathion
0.60	0.60	0.61	0.61	0.62	0.62	0.63	0.63	0.64	0.64	0.65	Monocrotophos
0.64	0.64	0.65	0.65	0.66	0.66	0.67	0.67	0.68	0.68	0.69	Chlorpyrifos
0.68	0.68	0.69	0.69	0.70	0.70	0.71	0.71	0.72	0.72	0.73	Lycron
0.62	0.62	0.63	0.63	0.64	0.64	0.65	0.65	0.66	0.66	0.67	Fenthion
0.67	0.67	0.68	0.68	0.69	0.69	0.70	0.70	0.71	0.71	0.72	Malathion
0.72	0.72	0.73	0.73	0.74	0.74	0.75	0.75	0.76	0.76	0.77	Methyl Parathion
0.81	0.80	0.80	0.80	0.81	0.81	0.82	0.82	0.83	0.83	0.84	Malathion
0.80	0.80	0.81	0.81	0.82	0.82	0.83	0.83	0.84	0.84	0.85	Triphenyl
0.82	0.82	0.83	0.83	0.84	0.84	0.85	0.85	0.86	0.86	0.87	Omaphos
0.90	0.90	0.90	0.90	0.91	0.91	0.91	0.91	0.92	0.92	0.93	Methyl Parathion
0.92	0.92	0.93	0.93	0.94	0.94	0.95	0.95	0.96	0.96	0.97	Phenothate
0.93	0.93	0.94	0.94	0.95	0.95	0.96	0.96	0.97	0.97	0.98	Omaphos (Et)
0.94	0.94	0.95	0.95	0.96	0.96	0.97	0.97	0.98	0.98	0.99	Schradon
0.96	0.96	0.97	0.97	0.98	0.98	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	Dicaphon
1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	Et Parathion
1.02	1.02	1.01	1.01	1.01	1.01	1.00	1.00	1.00	1.01	1.01	Acidithion
1.02	1.02	1.02	1.02	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	Isodimphos
1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	Cyflumate
1.17	1.17	1.17	1.17	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	DEF
1.18	1.17	1.17	1.17	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	Phosphorothion
1.17	1.17	1.17	1.17	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	Faler
1.24	1.24	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23	Methyl Parathion
1.22	1.22	1.22	1.22	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23	Triphenyl
1.24	1.24	1.24	1.24	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	Tetrachlorvinphos
1.24	1.24	1.24	1.24	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	Ethion
1.24	1.24	1.24	1.24	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	Carbophenothion
1.24	1.24	1.24	1.24	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	Carbophenothion
1.24	1.24	1.24	1.24	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	Phenathion
1.24	1.24	1.24	1.24	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	Fenathion
1.24	1.24	1.24	1.24	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	Isolan
1.24	1.24	1.24	1.24	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	EPH
1.24	1.24	1.24	1.24	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	Famphur
1.24	1.24	1.24	1.24	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	As Inphos (Et)
1.24	1.24	1.24	1.24	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	As Inphos Methyl
1.24	1.24	1.24	1.24	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	Omaphos

Retention ratios, relative to parathion, of 54 organophosphorus pesticides on a column of
SE-30/6% OV-210 at temperatures from 170 to 204°C; support of Gas Chrom-Q, 80/100 mesh;
flame photometric detector, 5260 Å filter; all absolute retention times measured from injection

جدول رقم (٧-٢٠) تقیم وقت الحبس علی عمود 5%OV-210

5% OV-210

Column Temperature, °C.

170	174	178	↓	182	186	190	194	198	202	204	Compound							
43	43	44	44	45	45	46	46	47	47	48	49	49	50	50	51	51	52	Hexachlorobenzene
51	51	51	51	51	52	52	52	52	52	53	53	53	53	53	53	54	54	Dimethyl Phthalate
52	52	53	53	54	54	55	55	56	56	57	58	58	59	59	60	60	61	Tetrazene
58	58	59	59	60	60	61	61	62	62	62	63	63	64	64	65	65	66	Chlorobenzene
62	62	62	63	63	64	64	65	65	65	66	66	67	67	68	68	68	69	o-BHC
66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	Hexachlorocyclopentadiene
65	65	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	2,4-D (NE)
67	67	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	COEC
74	74	73	73	73	73	73	73	73	72	72	72	72	72	72	72	72	72	Diethyl Phthalate
76	75	75	75	75	75	75	74	74	74	74	74	73	73	73	73	73	73	Diazinon
80	80	80	80	80	81	81	81	81	82	82	82	83	83	83	83	83	84	Lindane
86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	PCNB
87	87	87	87	87	87	87	87	87	87	88	88	88	88	88	88	88	88	Heptachlor
88	87	87	87	87	86	86	86	85	85	85	84	84	84	83	83	83	82	2,4-D (IPE)
97	97	98	98	98	98	98	98	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	o-BHC
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	Ala-t (REFERENCE)
101	101	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102	2,4,5-T (NE)
102	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102	2,4,5-T (IPE)
103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	Nonene
104	104	104	104	104	104	104	104	104	104	104	104	104	104	104	104	104	104	γ-Hydroxycyclohexene
105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	Oxychlorodane
106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	o,p'-DDE
107	107	107	107	107	107	107	107	107	107	107	107	107	107	107	107	107	107	Chlordane, Gamma
108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	Trans-Nonachlor
109	109	109	109	109	109	109	109	109	109	109	109	109	109	109	109	109	109	Heptachlor Epoxide
110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	Chlordane, Alpha
111	111	111	111	111	111	111	111	111	111	111	111	111	111	111	111	111	111	Dimethoate
112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	112	p,p'-DDE
113	113	113	113	113	113	113	113	113	113	113	113	113	113	113	113	113	113	Diethyl Phthalate
114	114	114	114	114	114	114	114	114	114	114	114	114	114	114	114	114	114	Endosulfan I
115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	o,p'-DDD
116	116	116	116	116	116	116	116	116	116	116	116	116	116	116	116	116	116	Chlorocone
117	117	117	117	117	117	117	117	117	117	117	117	117	117	117	117	117	117	DCPA
118	118	118	118	118	118	118	118	118	118	118	118	118	118	118	118	118	118	o,p'-DDT
119	119	119	119	119	119	119	119	119	119	119	119	119	119	119	119	119	119	DDE (NE)
120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	M. Parathion
121	121	121	121	121	121	121	121	121	121	121	121	121	121	121	121	121	121	Malathion
122	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122	ureldrin
123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	123	Endrin
124	124	124	124	124	124	124	124	124	124	124	124	124	124	124	124	124	124	Nirx
125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	p,p'-DDD
126	126	126	126	126	126	126	126	126	126	126	126	126	126	126	126	126	126	E. Parathion
127	127	127	127	127	127	127	127	127	127	127	127	127	127	127	127	127	127	o,p'-DDT
128	128	128	128	128	128	128	128	128	128	128	128	128	128	128	128	128	128	Endosulfan II
129	129	129	129	129	129	129	129	129	129	129	129	129	129	129	129	129	129	Carbophenothion
130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	Ethion
131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	Heptachlor
132	132	132	132	132	132	132	132	132	132	132	132	132	132	132	132	132	132	Endrin Ketone "153"
133	133	133	133	133	133	133	133	133	133	133	133	133	133	133	133	133	133	Diethyl Phthalate
134	134	134	134	134	134	134	134	134	134	134	134	134	134	134	134	134	134	Diphenyl Phthalate
135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	Tetradifon
136	136	136	136	136	136	136	136	136	136	136	136	136	136	136	136	136	136	
137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	137	
138	138	138	138	138	138	138	138	138	138	138	138	138	138	138	138	138	138	
139	139	139	139	139	139	139	139	139	139	139	139	139	139	139	139	139	139	
140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	
141	141	141	141	141	141	141	141	141	141	141	141	141	141	141	141	141	141	
142	142	142	142	142	142	142	142	142	142	142	142	142	142	142	142	142	142	
143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	
144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	
145	145	145	145	145	145	145	145	145	145	145	145	145	145	145	145	145	145	
146	146	146	146	146	146	146	146	146	146	146	146	146	146	146	146	146	146	
147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	147	
148	148	148	148	148	148	148	148	148	148	148	148	148	148	148	148	148	148	
149	149	149	149	149	149	149	149	149	149	149	149	149	149	149	149	149	149	
150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	
151	151	151	151	151	151	151	151	151	151	151	151	151	151	151	151	151	151	
152	152	152	152	152	152	152	152	152	152	152	152	152	152	152	152	152	152	
153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	
154	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154	
155	155	155	155	155	155	155	155	155	155	155	155	155	155	155	155	155	155	
156	156	156	156	156	156	156	156	156	156	156	156	156	156	156	156	156	156	
157	157	157	157	157	157	157	157	157	157	157	157	157	157	157	157	157	157	
158	158	158	158	158	158	158	158	158	158	158	158	158	158	158	158	158	158	
159	159	159	159	159	159	159	159	159	159	159	159	159	159	159	159	159	159	
160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	
161	161	161	161	161	161	161	161	161	161	161	161	161	161	161	161	161	161	
162	162	162	162	162	162	162	162	162	162	162	162	162	162	162	162	162	162	
163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	163	
164	164	164	164	164	164	164	164	164	164	164	164	164	164	164	164	164	164	
165	165	165	165	165	165	165	165	165	165	165	165	165	165					

Retention ratios, relative to aldrin, of 47 compounds at temperature from 170 to 204°C, support of Gas Chrom Q, 80/100 mesh; glasson column detector 400 source, all absolute retentions measured from injection point. Arrow indicated optimum column operating temperature with carrier flow at 50 ml per min.

جدول رقم (٧-٢١) تقیم وقت الحبس علي عمود 10 % OV-210

Column Temperature , °C.

170	172	174	176	178	180	182	184	186	188	190	192	194	196	198	200	202	204	
0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	TEPP
0.06	0.06	0.06	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	Dichlorvos
0.12	0.12	0.12	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	Bonemeton Thiono
0.14	0.13	0.15	0.15	0.15	0.15	0.16	0.16	0.16	0.16	0.17	0.17	0.17	0.17	0.18	0.18	0.18	0.18	Hevaphos
0.14	0.14	0.14	0.15	0.15	0.15	0.16	0.16	0.16	0.16	0.17	0.17	0.17	0.17	0.18	0.18	0.18	0.18	Thiomazin
0.15	0.15	0.15	0.16	0.16	0.16	0.17	0.17	0.18	0.18	0.19	0.19	0.19	0.20	0.20	0.20	0.20	0.21	Prostate
0.16	0.16	0.16	0.17	0.17	0.17	0.18	0.18	0.18	0.19	0.19	0.19	0.20	0.20	0.21	0.21	0.21	0.21	Linaprop
0.17	0.17	0.18	0.18	0.18	0.18	0.19	0.19	0.19	0.19	0.20	0.20	0.20	0.20	0.21	0.21	0.21	0.21	Diazinon
0.18	0.18	0.18	0.19	0.19	0.19	0.20	0.20	0.20	0.20	0.21	0.21	0.21	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	Sulfotapp
0.19	0.19	0.20	0.20	0.21	0.21	0.21	0.22	0.22	0.23	0.23	0.24	0.24	0.24	0.25	0.25	0.25	0.25	Kiled
0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	Cydameton Methyl
0.22	0.22	0.23	0.23	0.23	0.24	0.24	0.24	0.25	0.25	0.26	0.26	0.26	0.27	0.27	0.27	0.28	0.28	Cisulfoton
0.25	0.25	0.25	0.26	0.26	0.26	0.27	0.27	0.28	0.28	0.28	0.29	0.29	0.29	0.30	0.30	0.30	0.30	G. oxathion
0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.30	0.30	0.30	0.30	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.32	0.32	Demeton Thiole
0.29	0.29	0.29	0.30	0.30	0.30	0.31	0.31	0.32	0.32	0.32	0.33	0.33	0.33	0.34	0.34	0.34	0.34	Cictholofenthion
0.33	0.33	0.33	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.36	0.36	0.36	0.36	Cicazoxon
0.34	0.34	0.34	0.35	0.35	0.35	0.36	0.36	0.37	0.37	0.37	0.38	0.38	0.38	0.39	0.39	0.39	0.39	Chanol
0.40	0.40	0.41	0.41	0.41	0.41	0.42	0.42	0.42	0.42	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	Chlorpyrifos
0.43	0.43	0.43	0.44	0.44	0.44	0.45	0.45	0.45	0.46	0.46	0.46	0.46	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	Cytron
0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.48	0.48	0.48	0.48	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.50	0.50	Gromphos
0.48	0.48	0.48	0.48	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.51	0.51	0.51	0.51	Fenthion
0.49	0.49	0.48	0.48	0.48	0.49	0.49	0.49	0.50	0.50	0.51	0.51	0.51	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	Cimechate
0.51	0.51	0.51	0.52	0.52	0.52	0.53	0.53	0.53	0.53	0.54	0.54	0.54	0.54	0.55	0.55	0.55	0.55	Chomazon
0.53	0.53	0.54	0.54	0.54	0.55	0.55	0.56	0.56	0.56	0.57	0.57	0.57	0.58	0.58	0.58	0.59	0.59	Cymax
0.59	0.59	0.59	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	Gromphos ethyl
0.64	0.64	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.65	0.65	0.65	0.65	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	Phenacrophos
0.75	0.75	0.75	0.74	0.74	0.73	0.73	0.73	0.72	0.71	0.71	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	Malathion
0.69	0.69	0.69	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71	Defenaphos
0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	GE
0.75	0.75	0.75	0.75	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	Phenothate
0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	Coler
0.74	0.74	0.74	0.75	0.75	0.75	0.76	0.76	0.76	0.76	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.78	0.78	0.78	ethyl parathion
0.81	0.81	0.81	0.81	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81	Schradan
0.84	0.84	0.84	0.84	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	Terbutrothion
1.02	1.01	1.01	1.00	0.99	0.99	0.98	0.97	0.96	0.96	0.95	0.94	0.94	0.93	0.92	0.92	0.91	0.91	Malaxon
0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	Alcapthion
1.02	1.02	1.02	1.01	1.01	1.00	1.00	1.00	0.99	0.99	0.99	0.98	0.98	0.98	0.97	0.97	0.97	0.97	Cyromate
1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	Parathion Reference
1.04	1.03	1.03	1.03	1.03	1.02	1.02	1.02	1.02	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.00	1.00	1.00	1.00	ethyl paraxon
1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	Isodithion
1.13	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	Acetheadthion
1.22	1.22	1.21	1.20	1.20	1.19	1.18	1.18	1.17	1.17	1.16	1.16	1.15	1.15	1.14	1.14	1.13	1.13	Acetylcholinesterase
1.27	1.27	1.26	1.26	1.25	1.25	1.24	1.24	1.24	1.23	1.22	1.22	1.21	1.21	1.20	1.20	1.19	1.19	Cyromethion
1.28	1.27	1.26	1.26	1.25	1.24	1.23	1.23	1.22	1.21	1.20	1.20	1.19	1.18	1.17	1.16	1.15	1.14	Phosphorothion
1.42	1.41	1.40	1.39	1.38	1.37	1.37	1.36	1.35	1.34	1.33	1.32	1.32	1.31	1.30	1.29	1.28	1.27	ethyl paraxon
1.43	1.43	1.42	1.41	1.40	1.39	1.38	1.37	1.37	1.36	1.35	1.34	1.33	1.32	1.31	1.31	1.30	1.29	Ethion
1.84	1.83	1.82	1.82	1.81	1.80	1.79	1.78	1.77	1.76	1.75	1.74	1.73	1.72	1.71	1.70	1.69	1.68	Carbophenoxon
2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.99	1.98	1.97	1.96	1.95	1.94	1.93	1.92	1.91	1.90	1.89	1.88	Phenkapton
2.76	2.71	2.70	2.69	2.68	2.67	2.66	2.65	2.64	2.63	2.62	2.61	2.60	2.59	2.58	2.57	2.56	2.55	Fenoxifenthion
3.27	3.22	3.21	3.20	3.19	3.18	3.17	3.16	3.15	3.14	3.13	3.12	3.11	3.10	3.09	3.08	3.07	3.06	EPH
4.48	4.39	4.38	4.37	4.36	4.35	4.34	4.33	4.32	4.31	4.30	4.29	4.28	4.27	4.26	4.25	4.24	4.23	Isalidon
6.50	6.40	6.39	6.38	6.37	6.36	6.35	6.34	6.33	6.32	6.31	6.30	6.29	6.28	6.27	6.26	6.25	6.24	Acetophen meth
6.86	6.76	6.75	6.74	6.73	6.72	6.71	6.70	6.69	6.68	6.67	6.66	6.65	6.64	6.63	6.62	6.61	6.60	Famphur
7.81	7.70	7.69	7.68	7.67	7.66	7.65	7.64	7.63	7.62	7.61	7.60	7.59	7.58	7.57	7.56	7.55	7.54	Acetophen ethyl
12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	Coumaphos

Retention ratios, relative to ethyl parathion, of 54 organophosphorus pesticides on a column of 10% OV-210 at temperatures from 170 to 204°C; support of Gas Chrom Q, 100/120 mesh; flame photometric detector, 5260 Å filter; all absolute retentions measured from injection point. Arrow indicates optimum column operating temperature with carrier flow at 1 ml per minute.

جدول رقم (٧-٢٢) قيم وقت الحس علي عمود 1.5% OV-17/1.95% OV-210

1.5% OV-17/1.95% OV-210
Column Temperature, °C.

170	175	180	185	190	195	200	205	210	215	220	225	230	235	240	245	250	255	260	265	270	275	280	285	290	295	300	305	310	315	320	325	330	335	340	345	350	355	360	365	370	375	380	385	390	395	400	405	410	415	420	425	430	435	440	445	450	455	460	465	470	475	480	485	490	495	500	505	510	515	520	525	530	535	540	545	550	555	560	565	570	575	580	585	590	595	600	605	610	615	620	625	630	635	640	645	650	655	660	665	670	675	680	685	690	695	700	705	710	715	720	725	730	735	740	745	750	755	760	765	770	775	780	785	790	795	800	805	810	815	820	825	830	835	840	845	850	855	860	865	870	875	880	885	890	895	900	905	910	915	920	925	930	935	940	945	950	955	960	965	970	975	980	985	990	995	1000	1005	1010	1015	1020	1025	1030	1035	1040	1045	1050	1055	1060	1065	1070	1075	1080	1085	1090	1095	1100	1105	1110	1115	1120	1125	1130	1135	1140	1145	1150	1155	1160	1165	1170	1175	1180	1185	1190	1195	1200	1205	1210	1215	1220	1225	1230	1235	1240	1245	1250	1255	1260	1265	1270	1275	1280	1285	1290	1295	1300	1305	1310	1315	1320	1325	1330	1335	1340	1345	1350	1355	1360	1365	1370	1375	1380	1385	1390	1395	1400	1405	1410	1415	1420	1425	1430	1435	1440	1445	1450	1455	1460	1465	1470	1475	1480	1485	1490	1495	1500	1505	1510	1515	1520	1525	1530	1535	1540	1545	1550	1555	1560	1565	1570	1575	1580	1585	1590	1595	1600	1605	1610	1615	1620	1625	1630	1635	1640	1645	1650	1655	1660	1665	1670	1675	1680	1685	1690	1695	1700	1705	1710	1715	1720	1725	1730	1735	1740	1745	1750	1755	1760	1765	1770	1775	1780	1785	1790	1795	1800	1805	1810	1815	1820	1825	1830	1835	1840	1845	1850	1855	1860	1865	1870	1875	1880	1885	1890	1895	1900	1905	1910	1915	1920	1925	1930	1935	1940	1945	1950	1955	1960	1965	1970	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2005	2010	2015	2020	2025	2030	2035	2040	2045	2050	2055	2060	2065	2070	2075	2080	2085	2090	2095	2100	2105	2110	2115	2120	2125	2130	2135	2140	2145	2150	2155	2160	2165	2170	2175	2180	2185	2190	2195	2200	2205	2210	2215	2220	2225	2230	2235	2240	2245	2250	2255	2260	2265	2270	2275	2280	2285	2290	2295	2300	2305	2310	2315	2320	2325	2330	2335	2340	2345	2350	2355	2360	2365	2370	2375	2380	2385	2390	2395	2400	2405	2410	2415	2420	2425	2430	2435	2440	2445	2450	2455	2460	2465	2470	2475	2480	2485	2490	2495	2500	2505	2510	2515	2520	2525	2530	2535	2540	2545	2550	2555	2560	2565	2570	2575	2580	2585	2590	2595	2600	2605	2610	2615	2620	2625	2630	2635	2640	2645	2650	2655	2660	2665	2670	2675	2680	2685	2690	2695	2700	2705	2710	2715	2720	2725	2730	2735	2740	2745	2750	2755	2760	2765	2770	2775	2780	2785	2790	2795	2800	2805	2810	2815	2820	2825	2830	2835	2840	2845	2850	2855	2860	2865	2870	2875	2880	2885	2890	2895	2900	2905	2910	2915	2920	2925	2930	2935	2940	2945	2950	2955	2960	2965	2970	2975	2980	2985	2990	2995	3000	3005	3010	3015	3020	3025	3030	3035	3040	3045	3050	3055	3060	3065	3070	3075	3080	3085	3090	3095	3100	3105	3110	3115	3120	3125	3130	3135	3140	3145	3150	3155	3160	3165	3170	3175	3180	3185	3190	3195	3200	3205	3210	3215	3220	3225	3230	3235	3240	3245	3250	3255	3260	3265	3270	3275	3280	3285	3290	3295	3300	3305	3310	3315	3320	3325	3330	3335	3340	3345	3350	3355	3360	3365	3370	3375	3380	3385	3390	3395	3400	3405	3410	3415	3420	3425	3430	3435	3440	3445	3450	3455	3460	3465	3470	3475	3480	3485	3490	3495	3500	3505	3510	3515	3520	3525	3530	3535	3540	3545	3550	3555	3560	3565	3570	3575	3580	3585	3590	3595	3600	3605	3610	3615	3620	3625	3630	3635	3640	3645	3650	3655	3660	3665	3670	3675	3680	3685	3690	3695	3700	3705	3710	3715	3720	3725	3730	3735	3740	3745	3750	3755	3760	3765	3770	3775	3780	3785	3790	3795	3800	3805	3810	3815	3820	3825	3830	3835	3840	3845	3850	3855	3860	3865	3870	3875	3880	3885	3890	3895	3900	3905	3910	3915	3920	3925	3930	3935	3940	3945	3950	3955	3960	3965	3970	3975	3980	3985	3990	3995	4000	4005	4010	4015	4020	4025	4030	4035	4040	4045	4050	4055	4060	4065	4070	4075	4080	4085	4090	4095	4100	4105	4110	4115	4120	4125	4130	4135	4140	4145	4150	4155	4160	4165	4170	4175	4180	4185	4190	4195	4200	4205	4210	4215	4220	4225	4230	4235	4240	4245	4250	4255	4260	4265	4270	4275	4280	4285	4290	4295	4300	4305	4310	4315	4320	4325	4330	4335	4340	4345	4350	4355	4360	4365	4370	4375	4380	4385	4390	4395	4400	4405	4410	4415	4420	4425	4430	4435	4440	4445	4450	4455	4460	4465	4470	4475	4480	4485	4490	4495	4500	4505	4510	4515	4520	4525	4530	4535	4540	4545	4550	4555	4560	4565	4570	4575	4580	4585	4590	4595	4600	4605	4610	4615	4620	4625	4630	4635	4640	4645	4650	4655	4660	4665	4670	4675	4680	4685	4690	4695	4700	4705	4710	4715	4720	4725	4730	4735	4740	4745	4750	4755	4760	4765	4770	4775	4780	4785	4790	4795	4800	4805	4810	4815	4820	4825	4830	4835	4840	4845	4850	4855	4860	4865	4870	4875	4880	4885	4890	4895	4900	4905	4910	4915	4920	4925	4930	4935	4940	4945	4950	4955	4960	4965	4970	4975	4980	4985	4990	4995	5000	5005	5010	5015	5020	5025	5030	5035	5040	5045	5050	5055	5060	5065	5070	5075	5080	5085	5090	5095	5100	5105	5110	5115	5120	5125	5130	5135	5140	5145	5150	5155	5160	5165	5170	5175	5180	5185	5190	5195	5200	5205	5210	5215	5220	5225	5230	5235	5240	5245	5250	5255	5260	5265	5270	5275	5280	5285	5290	5295	5300	5305	5310	5315	5320	5325	5330	5335	5340	5345	5350	5355	5360	5365	5370	5375	5380	5385	5390	5395	5400	5405	5410	5415	5420	5425	5430	5435	5440	5445	5450	5455	5460	5465	5470	5475	5480	5485	5490	5495	5500	5505	5510	5515	5520	5525	5530	5535	5540	5545	5550	5555	5560	5565	5570	5575	5580	5585	5590	5595	5600	5605	5610	5615	5620	5625	5630	5635	5640	5645	5650	5655	5660	5665	5670	5675	5680	5685	5690	5695	5700	5705	5710	5715	5720	5725	5730	5735	5740	5745	5750	5755	5760	5765	5770	5775	5780	5785	5790	5795	5800	5805	5810	5815	5820	5825	5830	5835	5840	5845	5850	5855	5860	5865	5870	5875	5880	5885	5890	5895	5900	5905	5910	5915	5920	5925	5930	5935	5940	5945	5950	5955	5960	5965	5970	5975	5980	5985	5990	5995	6000	6005	6010	6015	6020	6025	6030	6035	6040	6045	6050	6055	6060	6065	6070	6075	6080	6085	6090	6095	6100	6105	6110	6115	6120	6125	6130	6135	6140	6145	6150	6155	6160	6165	6170	6175	6180	6185	6190	6195	6200	6205	6210	6215	6220	6225	6230	6235	6240	6245	6250	6255	6260	6265	6270	6275	6280	6285	6290	6295	6300	6305	6310	6315	6320	6325	6330	6335	6340	6345	6350	6355	6360	6365	6370	6375	6380	6385	6390	6395	6400	6405	6410	6415	6420	6425	6430	6435	6440	6445	6450	6455	6460	6465	6470	6475	6480	6485	6490	6495	6500	6505	6510	6515	6520	6525	6530	6535	6540	6545	6550	6555	6560	6565	6570	6575	6580	6585	6590	6595	6600	6605	6610	6615	6620	6625	6630	6635	6640	6645	6650	6655	6660	6665	6670	6675	6680	6685	6690	6695	6700	6705	6710	6715	6720	6725	6730	6735	6740	6745	6750	6755	6760	6765	6770	6775	6780	6785	6790	6795	6800	6805	6810	6815	6820	6825	6830	6835	6840	6845	6850	6855	6860	6865	6870	6875	6880	6885	6890	6895	6900	6905	6910	6915	6920	6925	6930	6935	6940	6945	6950	6955	6960	6965	6970	6975	6980	6985	6990	6995	7000	7005	7010	7015	7020	7025	7030	7035	7040	704
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	-----

جدول رقم (٧-٢٣): تقييم وقت الحبس على عمود 1.95% OV-210 / 1.5% OV-17:

1.5% OV-17/1.95% OV-210

Column Temperature, °C.																		Compound
170	174	178	182	186	190	194	198	202	204									
0.25	0.25	0.26	0.26	0.26	0.27	0.27	0.27	0.28	0.28	0.28	0.29	0.29	0.29	0.30	0.30	0.30	0.31	Diethyl Phthalate
0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	Mevinphos
0.34	0.34	0.35	0.35	0.36	0.36	0.36	0.37	0.37	0.38	0.38	0.38	0.39	0.39	0.40	0.40	0.40	0.41	Toxaphene
0.38	0.38	0.38	0.38	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.40	0.40	0.40	0.40	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	Diethyl Phthalate
0.44	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	2,4-D(HE)
0.42	0.42	0.43	0.43	0.44	0.44	0.44	0.45	0.45	0.45	0.46	0.46	0.47	0.47	0.48	0.48	0.48	0.49	Hexachlorobenzene
0.48	0.48	0.49	0.49	0.50	0.50	0.50	0.51	0.51	0.52	0.52	0.52	0.53	0.53	0.54	0.54	0.54	0.55	n-BMC
0.54	0.54	0.54	0.54	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	DDC
0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	2,4-D(IPE)
0.54	0.54	0.55	0.55	0.56	0.56	0.56	0.57	0.57	0.58	0.58	0.59	0.59	0.59	0.60	0.60	0.60	0.61	Chlordane
0.67	0.67	0.66	0.65	0.66	0.66	0.66	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	Diazinon
0.65	0.65	0.65	0.65	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.68	0.68	0.68	0.68	PCBS
0.66	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	Lindane
0.76	0.76	0.76	0.76	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.74	0.74	0.74	0.74	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	2,4,5-T(HE)
0.82	0.82	0.82	0.82	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	n-BMC
0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	Heptachlor
0.94	0.94	0.93	0.92	0.92	0.91	0.90	0.90	0.89	0.88	0.88	0.87	0.87	0.86	0.85	0.85	0.84	0.83	2,4,5-T(IPE)
1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	Alaria (REFERENCE)
1.17	1.16	1.15	1.14	1.13	1.11	1.10	1.09	1.08	1.07	1.06	1.05	1.03	1.02	1.01	1.00	0.99	0.98	Dimethoate
1.17	1.16	1.16	1.15	1.14	1.14	1.13	1.12	1.12	1.11	1.10	1.09	1.08	1.00	1.07	1.07	1.06	1.05	Rotenone
1.49	1.48	1.45	1.43	1.41	1.40	1.38	1.36	1.34	1.32	1.31	1.29	1.27	1.25	1.24	1.22	1.20	1.18	Diethyl Phthalate
1.41	1.40	1.39	1.38	1.36	1.35	1.34	1.33	1.32	1.31	1.30	1.29	1.28	1.27	1.26	1.25	1.24	1.23	1-Hydroxychlorodane
1.49	1.49	1.47	1.47	1.46	1.45	1.44	1.44	1.43	1.42	1.42	1.41	1.40	1.39	1.39	1.38	1.37	1.36	Gychnlchlorane
1.71	1.69	1.67	1.66	1.64	1.62	1.60	1.59	1.57	1.55	1.53	1.52	1.50	1.48	1.47	1.45	1.43	1.41	M. Parathion
1.70	1.69	1.68	1.67	1.66	1.65	1.64	1.63	1.62	1.61	1.59	1.58	1.57	1.56	1.55	1.54	1.53	1.52	Heptachlor Epoxide
1.82	1.80	1.78	1.76	1.74	1.72	1.70	1.68	1.66	1.64	1.62	1.60	1.58	1.56	1.54	1.52	1.50	1.48	DCPA
2.07	2.04	2.01	1.98	1.95	1.92	1.89	1.87	1.84	1.81	1.78	1.75	1.72	1.69	1.66	1.63	1.60	1.57	Malathion
1.92	1.91	1.89	1.88	1.86	1.85	1.83	1.81	1.80	1.78	1.77	1.75	1.74	1.72	1.71	1.69	1.68	1.66	Chlordane, Gamma
2.02	2.00	1.99	1.97	1.95	1.93	1.92	1.90	1.88	1.86	1.85	1.83	1.82	1.79	1.78	1.76	1.74	1.73	Znusa-Monachlor
2.14	2.12	2.09	2.07	2.05	2.03	2.01	1.98	1.96	1.94	1.92	1.90	1.88	1.86	1.84	1.82	1.79	1.77	o,p'-DDE
2.32	2.28	2.25	2.22	2.19	2.16	2.13	2.09	2.06	2.03	2.00	1.97	1.93	1.90	1.87	1.84	1.81	1.78	E. Parathion
2.16	2.13	2.11	2.09	2.07	2.05	2.03	2.01	1.99	1.97	1.96	1.94	1.92	1.90	1.88	1.86	1.84	1.82	Chlordane, Alpha
2.20	2.18	2.16	2.15	2.13	2.11	2.10	2.08	2.06	2.05	2.03	2.01	2.00	1.98	1.97	1.95	1.93	1.91	Endosulfan I
2.75	2.72	2.68	2.64	2.61	2.58	2.54	2.51	2.47	2.43	2.40	2.37	2.33	2.30	2.27	2.23	2.20	2.17	p,p'-DDE
2.97	2.93	2.88	2.84	2.79	2.75	2.71	2.66	2.62	2.57	2.53	2.49	2.44	2.40	2.35	2.31	2.27	2.22	ODA(HE)
2.80	2.77	2.75	2.72	2.69	2.67	2.64	2.61	2.59	2.56	2.53	2.51	2.48	2.45	2.43	2.40	2.37	2.35	Gydnlchlorane
3.34	3.29	3.25	3.20	3.15	3.11	3.06	3.01	2.97	2.92	2.88	2.83	2.77	2.74	2.69	2.65	2.60	2.56	o,p'-DDD
3.25	3.23	3.19	3.16	3.13	3.09	3.06	3.03	3.00	2.96	2.93	2.90	2.87	2.83	2.80	2.77	2.74	2.70	Chlordane
3.47	3.43	3.40	3.36	3.33	3.29	3.26	3.22	3.18	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93	2.90	2.87	Endrin
3.98	3.96	3.88	3.83	3.77	3.71	3.66	3.60	3.54	3.48	3.43	3.38	3.32	3.27	3.21	3.16	3.10	3.04	o,p'-DDT
4.65	4.57	4.49	4.41	4.33	4.26	4.18	4.10	4.02	3.94	3.87	3.79	3.71	3.64	3.61	3.48	3.40	3.32	o,p'-DDD
4.45	4.39	4.34	4.28	4.23	4.17	4.11	4.05	3.99	3.94	3.88	3.82	3.76	3.71	3.65	3.59	3.54	3.48	Endosulfan II
5.57	5.48	5.39	5.29	5.20	5.11	5.01	4.92	4.83	4.74	4.64	4.55	4.46	4.36	4.27	4.18	4.09	4.00	o,p'-DDT
6.1	5.97	5.85	5.73	5.61	5.49	5.36	5.24	5.12	5.00	4.88	4.76	4.64	4.52	4.40	4.28	4.16	4.04	Ethion
6.4	6.2	6.1	5.99	5.88	5.76	5.64	5.52	5.40	5.28	5.16	5.04	4.92	4.80	4.68	4.56	4.44	4.32	Carbophenothion
7.7	7.6	7.5	7.3	7.1	7.0	6.9	6.8	6.7	6.6	6.5	6.4	6.3	6.2	6.1	6.0	5.85		Hirex
10.7	10.6	10.3	10.1	9.9	9.7	9.5	9.3	9.1	8.9	8.7	8.5	8.3	8.1	7.9	7.7	7.5	7.3	Endrin Ketone "153
12.1	12.7	12.4	12.0	11.6	11.2	10.8	10.4	10.0	9.7	9.3	8.9	8.5	8.1	7.7	7.3	7.0	6.6	Diethyl Phthalate
12.4	12.1	11.8	11.6	11.3	11.0	10.7	10.4	10.1	9.8	9.5	9.3	9.0	8.7	8.4	8.1	7.8	7.5	Methoxychlor
16.9	16.5	16.1	15.7	15.3	14.9	14.5	14.1	13.7	13.3	12.9	12.5	12.1	11.7	11.3	10.9	10.5	10.2	Tetradifon
22.1	21.5	20.9	20.3	19.6	19.0	18.4	17.7	17.1	16.5	15.8	15.2	14.6	14.0	13.4	12.7	12.1	11.5	Diphenyl Phthalate
170	174	178	182	186	190	194	198	202	204									

Retention ratios, relative to aldrin, of 49 compounds at temperatures from 170 to 204°C; support of Gas Chrom Q, 100/120 mesh; electron capture detector; tritium source, parallel plate; all absolute retentions measured from injection point. Arrow indicated optimum column operating temperature with carrier flow at 60 ml per minute.

جدول رقم (٧-٢٤): وقت الحس على عمود 1.6%OV-17/6.4%OV-210

Table 2(F)

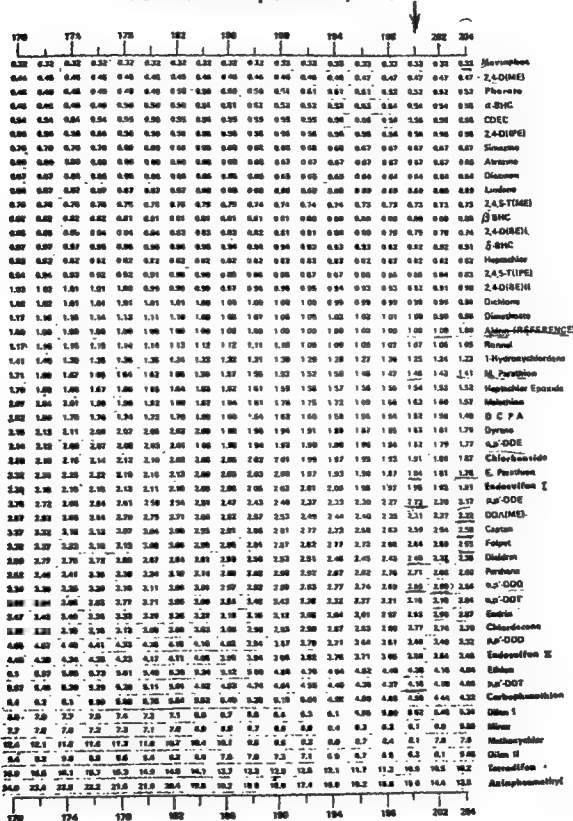
1.6%OV-17/6.4%OV-210

Column Temperature, °C.

170	172	174	176	178	180	182	184	186	188	190	192	194	196	198	200	202	
0.36	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.38	0.38	0.38	0.38	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	Mevinphos
0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.49	0.49	0.49	0.49	0.50	0.50	0.50	0.50	0.51	0.51	2,4-D(ME)
0.51	0.51	0.51	0.51	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.53	0.53	0.53	0.53	0.54	0.54	Phorate
0.49	0.50	0.50	0.51	0.52	0.52	0.52	0.53	0.53	0.53	0.54	0.54	0.55	0.55	0.56	0.57	0.57	o-BHC
0.56	0.56	0.56	0.56	0.57	0.57	0.57	0.57	0.58	0.58	0.58	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	CBSC
0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	2,4-D(IPB)
0.72	0.72	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	Simazine
0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	Atrazine
0.71	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	Diazinon
0.69	0.69	0.69	0.69	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.71	0.71	0.71	Endosul
0.84	0.84	0.83	0.83	0.82	0.82	0.82	0.82	0.81	0.80	0.80	0.80	0.79	0.79	0.79	0.79	0.79	2,4,5-T(ME)
0.81	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	o-BHC
0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	2,4-D(ME) I
0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	o-BHC
0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	Heptachlor
1.02	1.02	1.01	1.01	1.00	1.00	0.99	0.99	0.98	0.98	0.98	0.97	0.96	0.96	0.96	0.95	0.95	2,4,5-T(IPB)
1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	2,4-D(ME) II
1.14	1.14	1.14	1.14	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13	Dichloro
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	Dimecloate
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	Aldrin (REFERENCE)
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	Endosul
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1-Hydroxychloro
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	Parathion
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	Heptachlor Epoxid
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	Melathion
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	DDA(ME)
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	DDA
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	Dyrene
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	o,p'-DDE
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	Chlorobenzide
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	Parathion
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	Endosulph I
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	o,p'-DDE
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	DDA(ME)
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	Captan
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	Folpet
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	Dieldrin
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	Permethane
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	o,p'-DDD
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	o,p'-DDT
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	Endrin
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	Chlordecone
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	o,p'-DDD
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	Endosulph II
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	Ethion
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	o,p'-DDT
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	Carboanthion
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	Dilam I
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	Mirex
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	Heptachlor
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	Dilam II
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	Tetradifon
1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	Acinophomethyl

Retention ratios, relative to aldrin, of 49 pesticides on a column of 1.6%OV-17/6.4%OV-210 at temperatures from 170 to 204°C; support of Chromasorb W.B.P., 80/100 mesh; electron capture detector. Tritium source, parallel plate; all absolute retentions measured from injection point. Arrow indicates optimum column operating temperature with carrier flow at 70 ml per minute.

1.5%OV-17/1.95% QF-1
Column Temperature, °C.



Retention times, relative to idem., of 48 pesticides on a column of 1.5%OV-17/1.95%OF-1 at temperatures from 170 to 204°C; support of Chromasorb W, L.P., 100/120 mesh; electron capture detector, bromine stream, parallel plate; all absolute retention times measured from injection point. Arrow indicates optimum column operating temperature with carrier flow at 60 ml per minute.

جدول رقم (٧-٢٦) :وقت الحبس النسبي ل ١٠٨ مبيد فوسفوري عضوي
ومعقمات كيميائية

Relative Retention Times (t_R) of 108 Organophosphorus Pesticides,
Metabolites, Break-Down Products and Insect Chemosterilants Temperature-
Programmed on 5 Columns*

Pesticide (or related compound)	Ratio of t_R of Component to t_R Parathion (1.00)				
	Dexsil 300	OV-101	OV-17	OV-210	OV-225
Abate®	2.57	2.67	3.06	2.43	*
Amidithion	0.94	0.95	1.04	1.01	1.15
Apholate	1.60	1.83	1.83	1.41	"
Azinphosethyl	1.68	1.85	1.85	1.75	1.72
Azinphosmethyl	1.62	1.75	1.79	1.70	*
Bay 30911	0.64	0.65	0.67	0.42	0.61
Bay 37289	0.98	1.08	0.96	0.68	0.80
Bay 37342	0.97	1.01	1.05	0.73	0.92
Carbophenothion	1.37	1.48	1.41	1.08	1.22
Carbophenothion O-analog	1.26	1.35	1.33	1.18	1.21
Chipman RP-11783	1.40	1.42	1.49	1.45	1.45
Chlorpyrifos	0.92	1.00	0.98	0.65	0.82
Chlorpyrifos O-analog	0.93	0.97	1.00	0.95	0.93
Chlorthion	1.04	1.00	1.05	1.03	1.08
Ciba C-2307	0.55	0.53	0.64	0.69	0.70
Ciba C-8874	1.25	1.39	1.30	0.93	1.08
Ciba C-9491	1.16	1.25	1.23	0.86	1.06
Ciba C-9491 O-analog	1.10	1.15	1.18	1.01	1.09
Compound 4072	1.04	1.13	1.10	0.98	1.00
Coumaphos	1.88	1.97	1.88	2.10	1.81
Coumaphos O-analog	1.80	1.90	1.83	2.29	1.86
Crotoxyphos	1.17	1.14	1.16	1.14	1.07
Crufomate	0.98	1.02	1.04	1.00	1.03
Dasanit	1.34	1.36	1.43	1.56	1.42
Dasanit sulfone	1.38	1.38	—	1.62	—
Dasanit O-analog	1.28	1.27	1.36	1.72	1.43
Dasanit O-analog sulfone	1.31	1.28	—	1.73	—
DEF®	1.16	1.32	1.16	0.89	0.95
Demeton	0.48	0.48	0.50	0.31	—
	0.64	0.62	0.67	0.55	0.63
Diazinon	0.66	0.73	0.71	0.41	0.58
Diazoxon	0.64	0.69	0.70	0.60	0.63
Dicaphon	1.02	1.01	1.03	0.98	1.03
Dichlorvos	0.17	0.17	0.18	0.17	0.21
Dicrotophos	0.60	0.55	0.67	0.81	0.78
Dimethoate	0.68	0.61	0.78	0.72	0.96

تابع جدول رقم (٧-٢٦): وقت الحبس النسبي ل ١٠٨ مييد فوسفوري
عضوي ومعدلات كيمائية

Pesticide (or related compound)	Ratio of t_R of Component to t_R Parathion (1.00)				
	Dexsil 300	OV-101	OV-17	OV-210	OV-225
Dimethoate <i>O</i> -analog	0.51	0.49	—	0.71	—
Dioxathion	0.15	0.23	0.23	0.16	0.20
	0.66	0.67	0.76	0.51	0.71
	1.44	2.10	—	1.67	—
Disulfoton	0.71	0.75	0.74	0.47	0.66
Disulfoton sulfoxide	1.19	1.18	1.25	1.42	1.36
Disulfoton sulfone	1.19	1.18	1.24	1.43	1.36
Disulfoton <i>O</i> -analog	0.63	0.63	0.66	0.55	0.65
Disulfoton <i>O</i> -analog sulfoxide	1.08	1.02	— ^a	— ^a	— ^a
Disulfoton <i>O</i> -analog sulfone	1.08	1.01	1.16	1.46	^a
Dition ^a	2.25	2.34	2.23	2.40	2.16
Dyfonate ^a	0.72	0.72	0.75	0.46	0.66
Dyfonate <i>O</i> -analog	0.61	0.60	0.65	0.54	0.64
EPN	1.57	1.66	1.59	1.58	1.46
Ethion	1.29	1.41	1.36	1.12	1.19
Famphur	1.44	1.46	1.50	1.75	1.55
Fenitrothion	0.92	0.93	1.00	0.93	1.00
Fenitrothion <i>O</i> -analog	0.83	0.81	0.91	1.08	1.00
Fenitrothion	0.93	1.00	1.02	0.72	0.93
Fenthion sulfoxide	1.36	1.36	1.47	1.60	1.44
Fenthion sulfone	1.35	1.36	1.47	1.66	1.50
Fenthion <i>O</i> -analog	0.85	0.89	0.99	0.88	0.95
Fenthion <i>O</i> -analog sulfoxide	1.27	1.27	1.42	1.76	1.45
Fenthion <i>O</i> -analog sulfone	1.27	1.27	1.42	1.80	1.54
Formothion	0.81	0.77	—	0.88	—
Gardona ^a	1.11	1.21	1.19	1.05	1.09
Geigy G-28029	1.53	1.69	1.58	1.27	1.37
Hempa	0.24	0.23	0.22	0.31	0.25
Imidan ^a	1.53	1.64	1.68	1.60	1.60
Imidoxon	1.41	1.51	1.59	1.70	^a
Leptophos	1.58	1.79	1.66	1.32	1.40
Leptophos <i>O</i> -analog	1.48	1.66	1.59	1.40	1.39
Malathion	0.89	0.98	0.97	0.87	0.92
Malaoxon	0.82	0.85	0.88	0.99	0.92
Menazon	1.43	1.63	1.75	1.39	— ^a

تابع جدول رقم (٧-٢٦) :وقت الحبس النسبي ل ١٠٨ مييد فوسفوري
عضوي ومعقات كيمائية

Pesticide (or related compound)	Ratio of t _n of Component to t _n Parathion (1.00)				
	Dexsil 300	OV-101	OV-17	OV-210	OV-225
Merphos®	1.00	1.13	0.97	0.51	0.68
	1.16	1.29	1.17	0.88	0.95
Metepa	0.39	0.41	0.44	0.44	0.54
Methiotepa	0.41	0.43	0.43	0.28	0.39
Methyl parathion	0.88	0.85	0.93	0.90	0.97
Methyl trithion®	1.29	1.36	1.36	1.00	1.21
Mevinphos	0.30	0.29	0.34	0.34	0.38
Monocrotophos	0.59	0.55	0.73	0.82	0.95
Naled	0.52	0.55	0.61	0.43	0.57
Nemacide®	0.81	0.84	0.80	0.54	0.69
Oxydemetonmethyl sulfone	0.95	0.88	1.08	1.38	— ^b
Parathion	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Paraaxon	0.90	0.90	0.95	1.14	1.00
Phorate	0.57	0.60	0.60	0.35	0.53
Phorate sulfoxide	0.98	0.96	1.05	1.05	1.16
Phorate sulfone	0.99	0.97	1.05	1.14	1.16
Phorate O-analog	0.48	0.50	0.54	0.43	0.51
Phorate O-analog sulfoxide	0.87	0.83	0.97	1.17	1.14
Phorate O-analog sulfone	0.87	0.83	0.97	1.18	1.14
Phosalone	1.66	1.77	1.68	1.72	1.58
Phosfon®	0.70	0.75	0.60	0.81	0.64
Phosphamidon	0.84	0.85	0.89	1.12	0.97
Phoxim	1.14	—	—	—	—
Phoxim O-analog	0.92	0.94	—	1.16	—
Pirazinon®	0.48	0.50	0.56	0.52	0.57
Potasan®	1.70	1.73	1.70	1.98	1.70
Ronnel	0.85	0.93	0.88	0.60	0.76
Schradan	0.73	0.70	0.73	0.31	0.81
Shell SD-8280	1.07	1.00	1.04	0.89	0.97
Shell SD-8436	1.15	1.24	1.29	1.09	1.18
Shell SD-8448	1.19	1.33	1.25	1.14	1.11
Stauffer N-2788	0.84	0.86	0.86	0.57	0.75
Tepa	0.37	0.33	0.46	0.40	0.58
Tepp	0.12	0.12	0.12	0.14	0.12
Thiometon	0.61	0.63	—	0.43	—
Thiometon sulfoxide	— ^a	—	—	—	—
Thiometon sulfone	1.10	1.05	—	1.32	—

٢ - تفسير نتائج التحليل الكمي (Interpretation of Quantitative Analysis) :

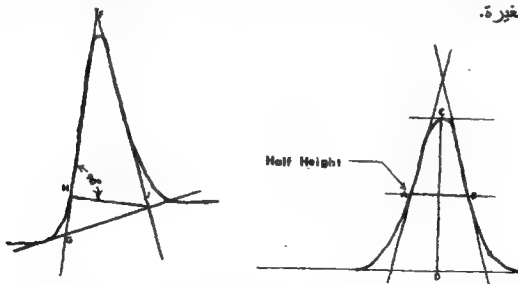
يتم تفسير نتائج التحليل الكمي للمركبات التي تم فصلها من خلال حساب قيم تركيزاتها من خلال إحدى الطرق التالية :

١-٢ قياس ارتفاع المنحنى (Peak high) :

حيث يقاس ارتفاع المنحنى كدلالة على تركيز المركب فتوجد علاقة خطية بين التدرج في زيادة التركيز وارتفاع المنحنيات الناتجة عن هذه التركيزات.

وهنا يتم عمل منحنى قياس (Standard curve) نتيجة عدة تراكيزات متدرجة من المركب النقي ثم قياس ارتفاع كل منحنى ناتج عن كل تركيز ثم يقسم ارتفاع المنحنى على التركيز الناتج منه فنحصل على قيمة الثابت K للتركيز C_1 هكذا مع باقي التركيزات حتي نحصل على ثوابت كل التركيزات وجمعها وقسمتها على عدد التركيزات نحصل على الثابت العام K ، شكل رقم (٤٥-٧)

وعليه فعند قياس تركيز مجهول لمركب ثم حقه ويقاس ارتفاع المنحنى الناتج عنه ويقسم على الثابت الخاص بهذا المركب نحصل على تركيزه ويعيب هذه الطريقة في حساب التركيز عدم إمكان القياس الدقيق للمنحنيات الصغيرة.



شكل رقم (٤٥-٧) : حساب مساحة المنحنى بدلالة قياس ارتفاعه

٢-٢-٢-٢ قياس مساحة المنحنى (Peak area) :

وفيها تقاس مساحة المنحنى الناتج عن التركيز كدلالة على هذا التركيز وذلك من خلال عدة طرق حيث يوجد ارتباط خطي بين التركيز المحقون ومساحة المنحنى الناتج عنه مثل :

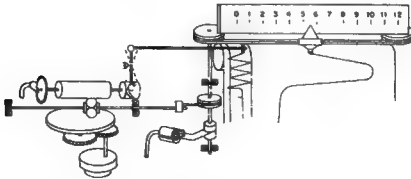
□ قياس المساحة بواسطة البلانوميتر (Planimeter) فيتم تمرير ابرة البلانوميتر بدقة على حدود المنحنى ثم تقرأ بعد ذلك دورانية البلانوميتر فتعطي المساحة بدقة بالغة وتفيد هذه الطريقة في حالة المنحنيات الغير منظمة .

□ أو بحساب مساحة المنحنى باعتباره مثلث وذلك بضرب نصف القاعدة \times الارتفاع .

□ أو بحساب المنحنى بطريقة تكاملية (Integration) حيث تحسب طول قاعدة المنحنى عند منتصف ارتفاعه وتكون المساحة كما بالشكل رقم (٧) -

(٤٦) هي : = طول القاعدة عند منتصف الارتفاع \times الارتفاع
وتكون المساحة الحقيقية للمنحنى هي = ارتفاع المنحنى \times الانحراف القياس $\times (٢,٥)^{1/2}$
ويقاس الانحراف القياسي بنصف اتساع المنحنى عند $٠,٦٧$ من طول المنحنى: أي أن المساحة = ارتفاع المنحنى \times اتساع القاعدة عند منتصف الارتفاع
وهذه المساحة تطابق $٠,٩٤$ من مساحة المنحنى الحقيقي .

وهنا يتم عمل منحنى قياس للمركب المراد قياس تركيزه كما سبق وتحقق هذه التركيزات وتحسب مساحة المنحنى الناتج من كل تركيز وتحسب قيمة الثابت K لكل تركيز ثم يحسب متوسط الثوابت للتركيزات المستخدمة K' كما سبق .

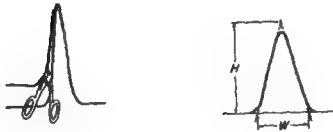


شكل رقم (٧-٤٦): حساب التركيز بدلالة قياس مساحة المنحنى

٢-٣- قطع المنحنى ووزنه (Peak Cutting out & Weight) :

حيث يتم قطع المنحنى على محيطه الخارجي بدقة ثم يوزن كدلالة على تركيز المركب حيث يزداد وزن المنحنى بزيادة التركيز وهنا يتم عمل منحنى قياس لتركيزات متدرجة من المركب وتصل ثم يقطع المنحنى من كروماتوجرام كل تركيز ويوزن ويقسم وزن كل منحنى على التركيز الناتج من نحصل على الثابت K وهكذا كما سبق فنحصل على K' ، شكل رقم (٤٧-٧) .

وعليه فعند قياس تركيز مركب ما ثم حققه فإنه يتم قطع المنحنى الناتج ويوزن ثم يقسم على K الخاصة بالمنحنى القياس لهذا المركب ونحصل على التركيز وتتوقف هذه الطريقة على تجانس الورق والمحتوى الطولي والدقة في قص المنحنيات وغالبا لا تستخدم هذه الطريقة .



شكل رقم (٤٧-٧) : حساب التركيز بدلالة وزن المنحنى

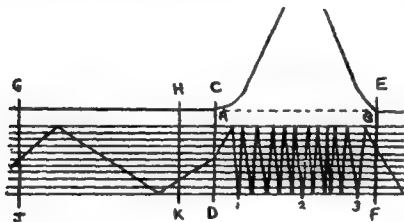
٢-٤- العداد التكاملية الرقمي (Digital integrates) :

وهنا يظهر التركيز في صورة قراءة رقمية على عدد رقمي تكاملي (Digital counts) وهو عداد إلكتروني يقوم بحساب المساحة تحت المنحنى

كشرايط طويلة يتم تجميعها وتحويلها إلى إشارات إلكترونية مستمرة (مللي فولت) تلتقط وتحول إلى مللي فولت .

٥-٢ - العداد التكاملي الميكانيكي (Mechanical Disk) :

وهنا يتم حساب المساحة يدويا برسم خط الأساس أسفل المنحنى ثم يسقط إسقاط رأسيا من قم المنحنى على القاعدة ثم تسقط الخطوط الراسية التالية عند بداية قمة المنحنى من الجانبين (ج د هـ) فيتقاطعا مع العدادات التكاملية وكل تقاطع (ضربة) = ١٠,٠ أما الضربات الجزئية فتكون قيمتها من (١ - ١٠) تبعا للخطوط المارة عليها فقي الضربات السريعة تكون أطول بعد كل ١٠ ضربات لذا لا يوصى باستخدامها في المنحنيات الصغيرة السريعة (سريعة الإزاحة) لكثير الخطأ ، شكل رقم (٤٨-٧) .



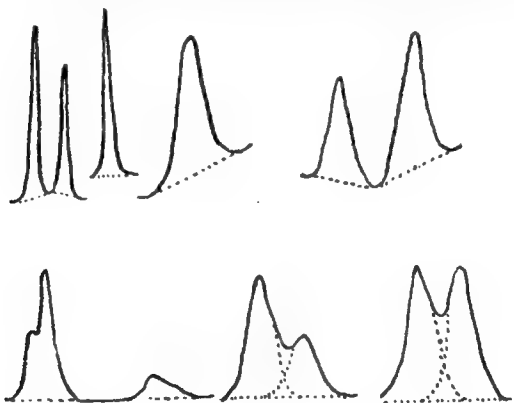
- ٢٧٨ {
- ٥ = (Partial stroke) الضربة الجزئية الأولى
 - ١٠ = (Full stroke) الضربة الكاملة
 - ١٠ = الضربات من ١-٢
 - ١٠ = الضربات من ٣-٤
 - ١٠ = ضربة كاملة أخيرة
 - ٣ = ضربة جزئية أخيرة

وحيث أن ضريبة خط الأنابيب غير مستقيمة لذا يلزم التصحيح بطرح مسافة متساوية من خط الأنابيب (ك) ل) تساوي (٥ ج) ويسقط منها خطوط رأسية (ل ت) و (ك م) لتقاطع العدادات التكميلية وتطرح من المجموع الكلي للحصول على مساحة المنحنى (٢١١)

شكل رقم (٧-٤٨) : حساب التركيز بدلالة حساب المساحة تحت المنحني بالعداد التكاملي الميكانيكي

ومما هو جدير بالذكر أن طريقة الحاسب الإلكتروني (Electronic integrator) تعتبر من أوجد الطرق للتقدير الكمي حيث تتغلب على مشاكل انحراف خط الأساس وكذا المنحنيات الغير مفصولة وتعطي الحاسبات الإلكترونية تقرير يبين فيه قيمة وقت الجبس لكل مكون في العينة ومساحة المنحنى و % التركيز المكونة وتركيز المركب المراد تقدير بمعلومية حقنة المركب القياسي .

ويلاحظ أن مساحة كل منحنى ما هي إلا تقدير كمية مكونه موجودة بالعينة حيث تتناسب المساحة تحت المنحنى طرديا مع كمية المكون الموجود وتلعب أشكال المنحنيات دورا كبيرا في عملية التحليل الكمي من حيث هل هي متناسقة أو غير متناسقة مستعرضة داخل أو خارج حدود الكروماتوجرام مفصولة أو مفصولة فصل جزئيا والشكل التالي رقم (٧-٤٩) كيفية رسم خط الأساس تحت المنحنيات المفصولة فصلا .



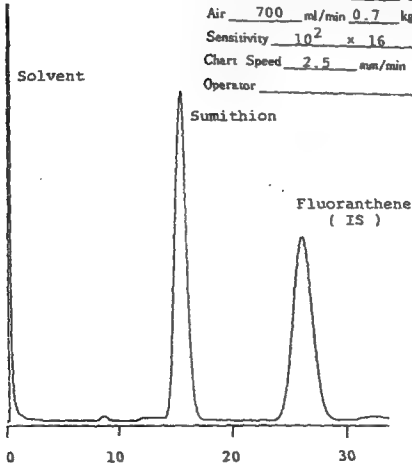
شكل رقم (٧-٤٩) : كيفية رسم خط الأساس تحت المنحني

وتوضح الكروماتوجرامات التالية ظروف فصل بعض السموم بجهاز الكروماتوجرافي الغازي من حيث :

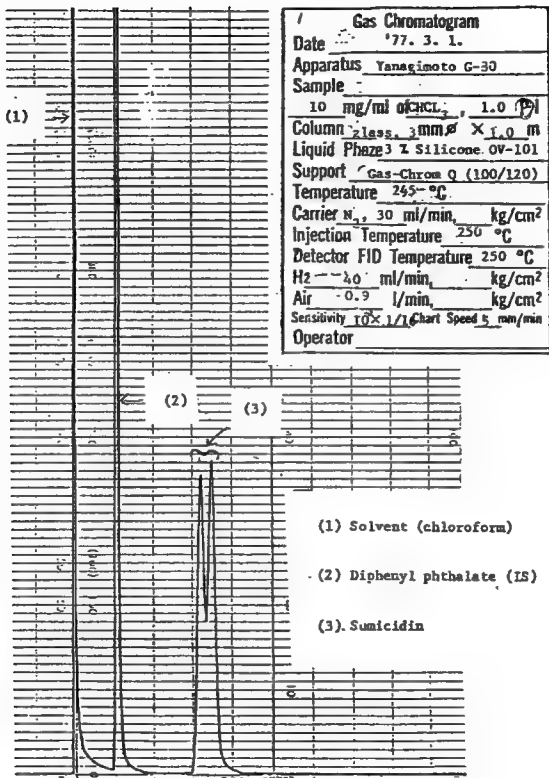
- ١ - نوع الجهاز المستخدم في الفصل .
- ٢ - نوع عينة التحليل .
- ٣ - مواصفات العمود ونوع الكاشف المستخدم .
- ٤ - الطور السائل بمادة تعبئة للعمود .
- ٥ - مادة الامتصاص المعبأة بالعمود .
- ٦ - درجة حرارة الفرن .
- ٧ - درجة حرارة الحقن والكاشف .
- ٨ - معدل سريان الغاز الحامل ونوعه .
- ٩ - معدل سريان الغاز المشتعل ونوعه .
- ١٠ - معدل سريان الغاز للهواء .
- ١١ - الحساسية .
- ١٢ - سرعة الورق

Gas Chromatogram (FID)

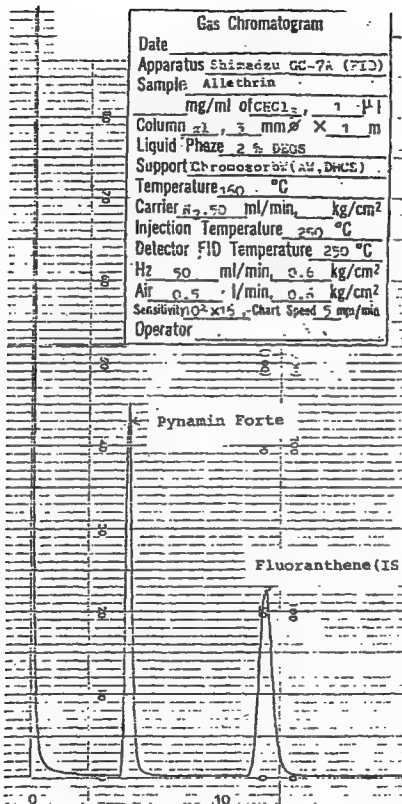
Date _____
 Apparatus Shimadzu GC 7A
 Sample Sumithion in EC
8 mg/ml of Chloroform 2 μ l
 Column glass- 3 mm ϕ x 1 m
 Liquid Phase 3 % PPE-6
 Support Chromosorb W HP
100-120 mesh
 Temp. 195 $^{\circ}\text{C}$ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
 Carrier, N_2 , 40 ml/min, kg/cm 2
 Inj. & Det. Temp. 220 $^{\circ}\text{C}$
 H_2 60 ml/min, 0.7 kg/cm 2
 Air 700 ml/min 0.7 kg/cm 2
 Sensitivity 10^2 x 16
 Chart Speed 2.5 mm/min
 Operator _____



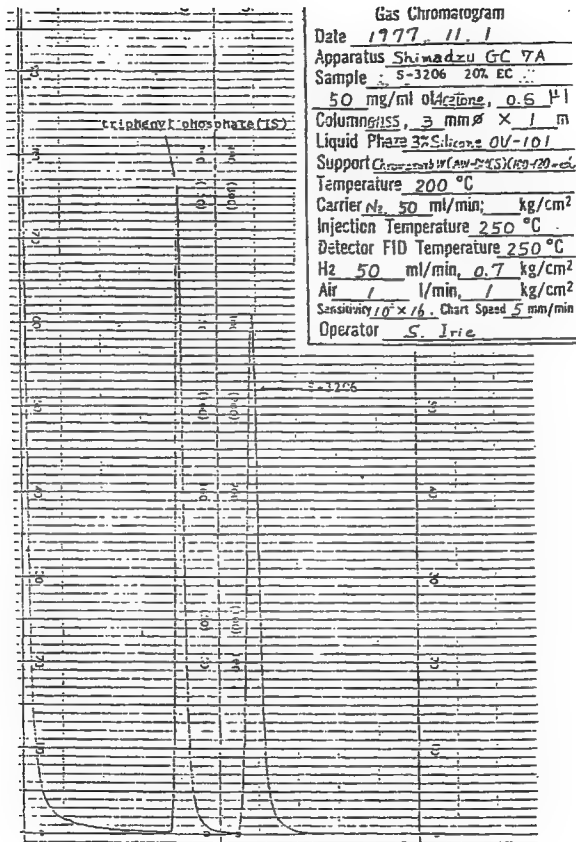
شكل رقم (٧-٥٠) : منحنى فصل الموميثيون والفلورانتين :



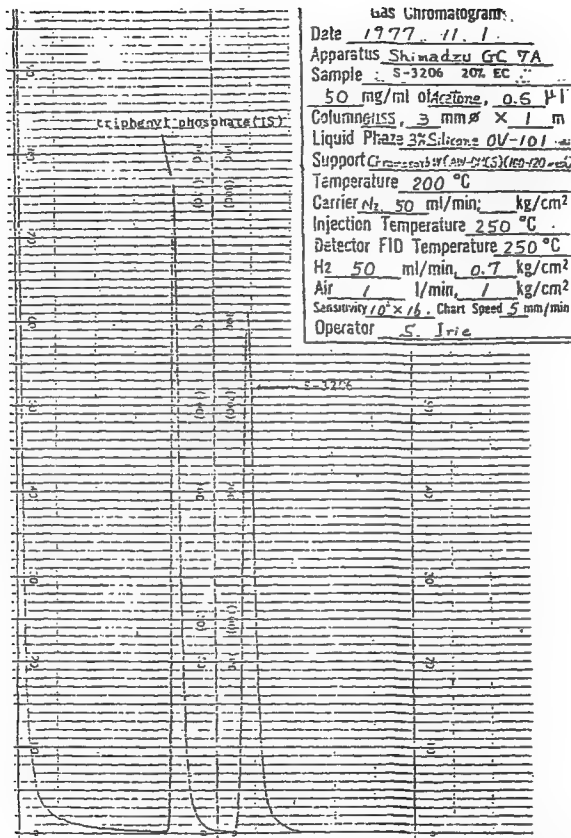
شكل رقم (٧-٥١) : منحنى فصل السوميتيلدين



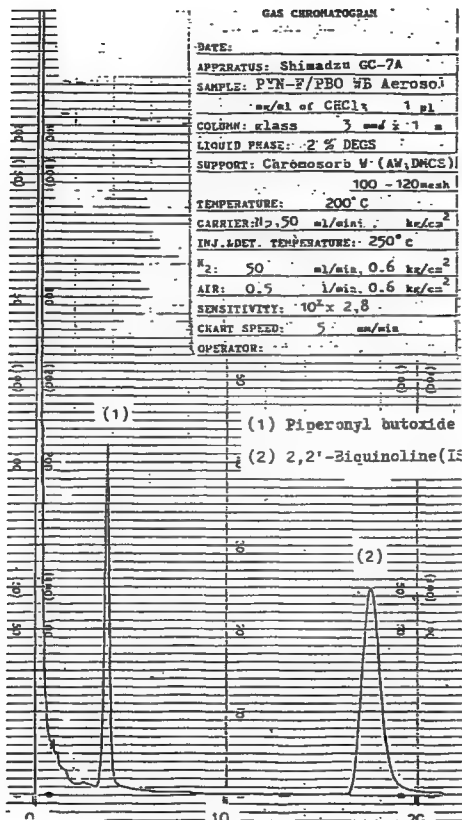
شكل رقم (٥٢-٧) : منحنى فصل البينامين



شكل رقم (٧-٥٣) : منحنى فصل الريزولكس



شكل رقم (٧-٥٤) : منحنى فصل S-3206



شکل رقم (۷-۵۵) : منحنی فصل البیروئیل بیوتوکسید

الباب الثامن

كروماتوجرافي السائل عالي الأداء

كروماتوجرافي السائل عالي الأداء

(High Performance Liquid Chromatography : HPLC)

يعتبر كروماتوجرافي السائل عالي الأداء أحدي الطرق الأساسية لتحليل مخلفات السموم في بعض مكونات الأنظمة البيئية حيث يمتاز بالدقة والحساسية العالية شأنه شأن الكروماتوجرافي الغازي (GC) والكروماتوجرافي الغازي السائل (GLC) كما تظهر مميزات استخدامه في عدم الاعتماد علي تطاير العينة أو تأثيرها بالحرارة كما هو الحال في الكروماتوجرافي الغازي والغازي السائل هذا بالإضافة إلي كفاءة الفصل العالية جداً لفصل العديد من المركبات المختلفة .

ويقوم الجهاز بفصل مكونات العينة ثم التعرف عليها وتقديرها كميًا ويتم الفصل عن طريق توزيع العينة ما بين طورين :

- أحدهما طور متحرك سائل :
- والآخر طور ثابت سائل أو صلب والذي عادة يكون في عمود طوله حوالي ٢٥ سم وقطره الداخلي ٤ مم وتعتمد كفاءة الفصل علي مواصفات العمود وبصفة خاصة علي قطر جزيئات المادة المعبأة ويلاحظ أن خفض قطر الجزيئات يؤدي إلي تحسين أداء العمود ومن ناحية أخرى يرفع الضغط للحصول علي معدل سريان مناسب للطور المتحرك خلال العمود ولهذا السبب فإنه يعبر عنها بالضغط العالي للكروماتوجرافي السائل ؛ ويوضح الشكل التالي (٨-١) تخطيط لمكونات الجهاز وفيما يلي شرح مبسط لأهم مكونات الجهاز :

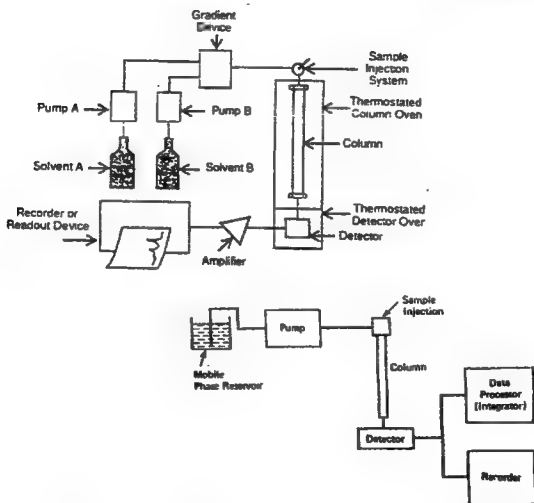
١-خزان الطور المتحرك (Mobile phase reservoir) :

عبارة عن خزان مملوء بالطور المتحرك أو المذيب المستخدم لإمداد المضخة بالمذيب اللازم لفصل العينات .

٢-المضخة (Pump) :

تعتبر المضخة مع نظام الضخ المستخدم ذات أهمية كبرى فتقوم برفع الوسط المتحرك (المذيب) داخل عمود الفصل وقد تكون المضخة ذات ضغط ثابت (constant pressure) أو ذات إزاحة ثابتة (Constant displacement) أو كلاهما معاً .

ويجب وأن تتميز بالقدرة علي دفع السائل داخل العمود بسريران ثابت وبمعدلات مختلفة مع أقل ضوضاء ممكنة علي الضغوط المنخفضة والعالية وهنا يجب التغلب علي نبض السريران (الضوضاء) بكام بنبيضات أو بكام إلكتروني (Electronic damper) لضمان ثبات خط الأساس (Base line) خاصة مع الكاشفات الحساسة.



شكل رقم (٨-١) تخطيط يوضح أهم مكونات جهاز كروماتوجرافي السائل عالي الكفاءة HPLC

وتتعدد أنواع من المضخات :

٢-١- مضخات دافعة للغاز (Gas driven Liquid displacement) : ذات مكابس ملفوفة (Holding coils)

٢-٢- والغازية (Pneumatic) وتعتمد علي ضغط الغاز في دفع السائل حيث توضح المكابس الملفوفة ضغط ثابت في حدود ١٥٠٠ (بسكال) ويعيها عدم استخدامها في التشغيل المنبهي المتدرج في حين تصلح المكابس الغازية لهذا الغرض علاوة أنها تعطي ضغط ثابت أيضاً.

٢-٣- مضخة دافعة للسائل (Fluid driven) حيث يستخدم بها نظام الضخ الهيدروليكي لدفع السائل خلال العمود بسرمان عدم النبض أو الضوضاء وذلك من خلال استعمال مكبس أو أكثر لعمليات الدفع وتستخدم هذه المضخة في التشغيل المنبهي المتدرج.

٢-٤- مضخة كابسة ميكانيكية (Mechanical piston) تدفع المنب خلال العمود أثناء شوط الكبس وفي شوط السحب تملء غرفة المكبس ثانية وتكرر العملية بمساعدة مكبس أو أكثر مما يقلل من النبضات وهذه المضخة تعطي سريان ثابت كما أنها تعمل علي الضغوط المرتفعة وفي حالة التشغيل المنبهي المتدرج يتم استعمال مضختين مع مغير إلكتروني للتحكم في نظام التدرج.

٢-٥- مضخة حاقة فيقوم المكبس اللولبي بإزاحة المنب عن المخزن إلي العمود وبوصول النظام للاتزان يمكن الحصول علي معدل سريان ثابت وضغط مرتفع .

ونظام الإزاحة المتدرجة يستخدم لتحسين كفاءة الفصل وخاصة في مخاليط المركبات التي لها قيم معامل توزيع واسعة الاختلاف لذا يلزم تزويدها بأداة التدرج (Gradient device) للحصول علي إزاحة متدرجة وخاصة في نظام الفصل بالتبادل الأيوني (Ion-Exchange) .

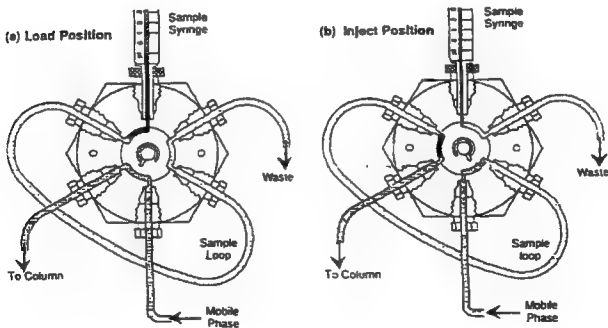
٣- الحاقن (Injector) :

ويتم به حقن العينة ووصولها إلي مقدمة العمود في نطاق ضيق بحقنة ميكروليترية (Syring injection) خلال الحاجز (Septum) علي ضغط قد يصل إلي ١٥٠٠ (بسكال) وهذا النوع من الحقن يماثل جداً الحقن في جهاز GC , GLC وهنا تكون ملائمة الحاجز (Septum) لبعض المنببات هامة وكذا القدرة لمقاومة الضغوط العالية المرتجعه وتماز بأنها

بسيطة واقتصادية والعائق الرئيسي فيها ينشأ من تفتت أجزاء من الحاجز المطاطي بالإبرة وتراكمها في مقدمة العمود فتلوّثه أو سد المسار المذيب في تغيير في الضغط.

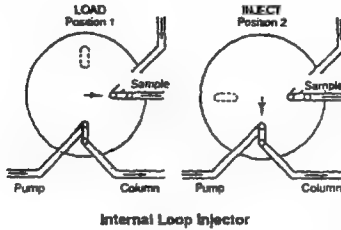
وقد يتم الحقن بإيقاف سريان المذيب (Stopped flowing) فينخفض الضغط فيسهل الحقن على الضغط الجوي ثم يعاد استئناف السريان وحمل العينة بالعمود .

وقد يتم الحقن بنظم آلية مزودة بصمامات (Loop valves) فتمتلئ العروة بالعينة على الضغط الجوي وعند إدارة الصمام يبدأ المذيب بالمرور خلال اللوب حاملاً العينة إلى العمود وتعمل الصمامات بنظام حاقن العروة الخارجي (External loop injector) أو حاقن العروة الداخلي (Internal loop injector) ويوضح شكل رقم (٨-٢) حاقن العروة الخارجي وهي تعطي أحجام حقن من ٥ - ١٠ ميكروليتر وحتى ٢٠ .



شكل رقم (٨-٢) حاقن العروة الخارجي والمزود بست فتحات.

فعندما يدار الصمام لوضع التحميل (a) Load position نجد أن الوسط المتحرك ينساب مباشرة من المضخة إلى العمود من حيث يربط عروة العينة فتحة الحقن (Injection) وفتحة مزيج الصرف (Waste) فتلاء العروة بالعينة بواسطة الحقنة الميكروليترية . وعندما يدار الصمام لوضع الحقن (b) Injection position نجد أن الطور المتحرك ينساب خلال فتحة عروة العينة أخذاً معه العينة لداخل العمود ، شكل رقم (٨-٣) يوضح حاقن العروة الدخلى ذو أربعة فتحات والميسر لحقن أحجام عن ٠,٥-٥ ميكروليتر.



شكل رقم (٨-٣) حاقن العروة الداخلي والمزود بأربعة فتحات

٤- الأعمدة (Columns) :

تتكون معظم الأعمدة الصلب الذي لا يصدأ أو من البولي إيثيلين وتسمى بأعمدة الضغط القطري (الشعاعي) Radial compression columns حيث يتم ضغطها إشعاعياً بضغط هيدروليكي أثناء الاستخدام مما يزيد من كفاءة العمود ويطول بين ١٠-٣٠ سم وقطر داخلي يتراوح بين ٢-٦ مم تبعاً لنوع مادة التعبئة وتعبأ برفائق صغيرة من ٣ - ١٠ ميكرومتر وذات توزيع حجمي ضيق + ٢٠% واستخدامها بهذا الحجم يحتاج لضخ الطور المتحرك بالعمود تحت ضغط عالي الذي يعتبر مرشح ذو كفاءة عالية حيث تبقى أي شوائب دقيقة على قمة العمود أثناء حقنها ولذا يتم وضع عمود حارس (guard)

ضغط عالي الذي يعتبر مرشح ذو كفاءة عالية حيث تبقى أي شوائب دقيقة على قمة العمود لذا وضع عمود حارس (guard column) بينه وبين أداة الحقن كذلك توجد أعمدة قصيرة ٣-١٠ سم معبأة بدقائق ٣-٥ ميكرومتر تمتاز بسرعة الفصل مع الكفاءة العالية وزيادة حساسية الكاشف .

وهناك اتجاه لاستخدام أعمدة ذات مسام دقيقة ٠,٢-١ مم كفاءتها عالية خاصة مع المخاليط لزيادة عدد الشرائح النظرية (مليون) وتحتاج لأحجام صغيرة من الطور المتحرك بمعدل انسياب ٢٥-٢٥٠ ميكروليتر/ دقيقة.

٤-١- اختيار العمود (Column selection):

يتم اختيار العمود المناسب من خلال معرفة الوزن الجزيئي ودرجة الذوبان والتركيب الأيوني أو الجزيئي للمادة المراد تحليلها وبمساعدة البحوث المنشورة أو من خلال شركات تصنيعها .

٤-٢- أعمدة التحليل (Analytical columns) :

٤-٢-١- ذات الطور الطبيعي (Normal phase : WP)

وهي تشمل أعمدة انمصاص كالسيلكا جيل والألومينا وكذا الأعمدة المرتبطة القطبية كالمياتو وأميتو وديول باستخدام أطوار متحركة غير قطبية وتعتبر السيلكا جيل هي الأكثر استخداماً في الأعمدة ذات الطور الطبيعي للفصل (NP) ولكن لم تستخدم بشكل واسع لتحليل متبقيات السموم.

٤-٢-٢- ذات الطور العكسي (Reversed phase : Rp)

من أكثرها استخداماً لكل الأعمال التحليلية كالمبيدات وتشمل أعمدة السيلكا القاعدية C-18 والأطوار المرتبطة C-8 ، ١-٢ ، C-1 ، C-2 ، C-4 ، C-30 ومجاميع السيانو والفينيل وديول والسيلكوهسيل وفي هذه الطريقة (RP) نجد أن الطور الثابت يكون غير محب للماء : غير قطبي بينما الأطوار المتحركة تكون قطبية نسبياً وعادة ما تكون ماء مع ميثانول أو أسيتونتريل وعليه فإن مكونات العينة الغير قطبية يتم احتجازها بشدة بينما تكون المكونات القطبية أقل احتجازاً. ومن أهم تطبيقات للطور العكسي في تحليل مخلفات المبيدات :

عمود C-B للكلوروسالونيل

CN للمبيدات الفطرية كالكيتان والفولبت والكابتافول.

CN ، C18 لمبيدات الفينيل يوريا

C18 لمبيدات الكاربامات وتتطابق ظروف استخدامه EPA لعمليات

الفصل والتقدير لمركبات الكربامات في الماء بالحقن المباشر مع عمود الاستئاق .

٤-٢-٣- التبادل الأيوني (Ion Exchange) :

يوجد بعض مواد التعبئة للتحليل العالي الأداء :

□ كالجيل المعقد (Polystyrene DVB) وبنقاىق ٥-١٠ ميكرومتر وتحتوي على استبدالات لمجاميع أيونية حيث تحدد كمية DVB المضافة لعملية البلمرة درجة التشابك وتركيب المسام .

□ والراتنجات Resins المحتوية على ٦% DVB تكون غير ثابتة الضغط ومن ثم لا تعتبر مواد تعبئة ولقد وجد أن التوزيع أو الانتشار البطيء للمذاب خلال مادة المعقد ينتج عنها كفاءة منخفضة وهو ما أدى لتطوير المواد الخاصة بالتبادل الأيوني للوصول لكفاءة فصل عالية كمبادلات السيلكا ذات المسام النقية ٥-١٠ ميكرومتر والمعتمدة التبادل الأيوني للطور المرتبط تعطي كفاءة عالية على درجة حرارة الغرفة وتستجيب بسرعة للتغيرات في تركيب الطور المتحرك ومشكلة الإزاحة المترتبة تكون أقل من الجيل المعقد بسبب عدم تغير حجم التركيب المعبأ أثناء التحليل أما عيوبها فتتجسد في سعة مبادلات السيلكا حيث تكون (2-0.5) m equiv/g مقارنة بالجيل المعقد (3-5 m equiv/g) .

٤-٢-٤- الزوج الأيوني (Ion - pair) :

تكون المواد المتأينة عالية الذوبان في الماء فلا تبقى على أعمدة الفصل RP - BPC ويمكن زيادة كفاءة عمليات الفصل والاحتفاظ بإضافة محلول منظم ذو درجة أس أيون هيدروجين معين للوسط المتحرك لإخماد عملية التأين أو بعمل ازدواج أيوني غير محب للماء بين المادة التي يتم فصلها والأيون الداخلي ذو الشحنة المخالفة وهي طريقة مفضلة لفصل الأحماض والقواعد الضعيفة على عمود طور عكسي مرتبط (C-18) مع محلول منظم للطور المتحرك ويستخدم جوهر مناسب للازدواج ذو شحنة عكسية.

ويشيع استخدام أملاح Tri alkyl ammonium لربط المواد الحامضية والكيل سلفوريك للمواد القاعدية المراد فصلها وميكانيكية الفصل غير واضحة إلا أن إدماج طريقة التبادل الأيوني وكروماتوجرافي التجزيء هي الأقرب.

٤-٢-٥- الاستبعاد الحجمي (Size exclusion) :

تعتمد عمليات الفصل على اختلاف الجزيئات المفصولة في الحجم

والشكل حيث يتم التحكم في حجم المسام لمادة التعبئة فوجد أن الجزيئات في المدى من ٢٠-٥ ميكرومتر تعطي كفاءة فصل عالية بالعمود ومواد التعبئة المستخدمة في الاستبعاد الحجمي تشمل الجيل العضوية والسليكا المسامية والزجاج المتحكم في مسامية.

والاستخدام الرئيسي لكروماتوجرافي الاستبعاد الحجمي SES في تحليل متبقيات المبيدات يكون من خلال تنقيتها ومواد التعبئة الأكثر استخداماً تكون بوليمرات Styrene-DVB مثل Bio-Beads S-X3 فحد الاستبعاد الحجمي يحدد بكمية DVB المسنولة عن عمل شبكة في الجيل أما السليكا ذات المسام الدقيقة .

تقييم العمود (Column evaluation) :

يقيم العمود من خلال قياس خصائص الأداء المختلفة والمشاهدة على كروماتوجرام الفصل حيث وجد أن كفاءة العمود وتماثل المنحنيات تعكس جودة العمود وعامل السعة والاختيارية تشير إلى مقدرته على الاحتفاظ والفصل للمركبات المعنية :

١- عامل السعة (Capacity factor : k) :

ويقاس احتفاظ العمود بالمذاب في علاقة بحجم العمود حيث يتأثر بقوة الطور المتحرك (القطبية) وقوة تعبئة العمود (الاحتفاظ) وتكون قيمة K مثالية من ١٠-٢ للمركب ويتم حسابها من المعادلة:

$$K = tr / to$$

حيث : tr تمثل وقت الحس (mm)

to تمثل مسافة الإزاحة للمكون الغير محتجز (mm) وهي تمثل الوقت من الحقن حتى

الدخول إلى مقدم المنبسط.

٢- الاختيارية (Selectivity : α)

عامل ديناميكي حراري يتأثر بكميائية النظام كله بالإضافة لفعالية مكونات العينة ويقاس قدرة التوافق للعمود والطور المتحرك لإعطاء معاملات تجزئة مختلفة لمادتين بسبب درجات الاحتفاظ المختلفة للمادتين وتدل عليها أقصى منحنيين لهما ويقاس بحساب نسبة tr أو k :

$$\alpha = K_2 / K_1 = tr_2 / tr_1$$

٣- الكفاءة (Efficiency) :

عامل حركي يشير لقدرة توافق العمود والطور المتحرك لإعطاء منحنيات ضيقة ويعتمد على حجم الجزيئ وأبعاد العمود وطريقة التعبئة

وتحدد بعدد الطبقات النظرية (N) في العمود وبفرض أن فترة الاحتجاز R_t واتساع المنحني W والتي يمكن الحصول عليها من الكروماتوجرام وتُصَب من المعادلة:

$$\text{theoretical plates : } N = 16 (tr/W)^2 = 5.54 (tr/wh)^2$$

وحيث أن عدد الطبقات النظرية يتناسب طردياً مع طول العمود (L) ويعبر عن فاعلية العمود بعدد الوحدات النظرية بالنسبة لوحدة الطول.

$$\text{Efficiency} = \text{Column length (cm)} / N$$

٤- كفاءة فصل المنحنيات (Resolution) :

مقدرة العمود والطور المتحرك لفصل منحنيين يمثلان مادتين مختلفتين فمدي كفاءة فصل مركبين في مخلوط يرجع لكفاءة الفصل بين المنحنيين ويتوقف ذلك على مدي تحذب كل منحني ويمكن حسابها من المعادلة:

$$R = 2 (tr_2 - tr_1) / w_1 + w_2 = 2 (tr_2 - tr_1) / 1.699 (w_1/2 + w_2/2) \\ = 2(\Delta t) / w_1 + w_2 = 1/4 (\alpha - 1) N (k / 1 + k)$$

فإذا كانت قيمة (R) > 1.2 ، ينفصل المركبين تماماً بنسبة تداخل تكفي بـ ٠.٢ % فقط

= ١.٠٠ ينفصل المركبين فصل جيد بنسبة تداخل تكفي بـ ٢ %.

> 1.08 يكون التداخل شديداً

= ٠.٧٥ يكون التداخل بنسبة ٥ % ويكون الفصل غير جيد.

٥- تماثل المنحني (Peak asymmetry: As) :

تصف شكل ومدي تماثل المنحني وتتاثر بشكل كبير رديء في الأعمدة المعبأة وعدم التوافق بين مادة التعبئة والمركب المراد فصله ويمكن حسابها من المعادلة والشكل التالي يجمع خصائص وقياسات تقيسم العمود (٨-٤٠).

$$As = b / a$$

حيث b، a تمثلا عرضي نصف المنحني بارتفاع المنحني (١٠%)

فإذا كانت النسبة = ١ تكل على تماثل المنحني

< ١ تكل على حدوث تقليل بالمنحني

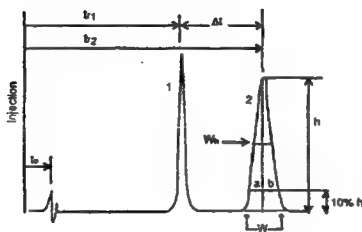
> ١ تكل على تماثل حدوث Fronting

٤- حماية أعمدة التحليل Analytical column protection

٤-١- المرشحات (Filters) :

قد يكون بناء كيمويات تمثل ملوثات في رأس العمود السبب الرئيسي لانهيار الأعمدة فتؤدي لزيادة الضغط العكسي ونتائج تحليل شاذة ولذا يتم

استخدام مرشح لمذيبات الطور المتحرك لإزالة واستبعاد الشوائب ويجب أن تكون حكم مسام المواد المتكلسة وشبه المنصهرة (frits) أصغر من نصف قطر الرقائق المعبأة ويوصى بالنظافة الدورية لها في حمام موجات فوق صوتية في محلول ٦ مولر حمض نيتريك وخاصة عندما يزيد الضغط العكسي للعمود.



Times
 t_r = retention time, min
 t_o = elution distance of unretained component, min
 $t'_r = t_r - t_o$ (adjusted retention time)
 a, b = peak half-width at 10% peak height, min
 Δt = time between peak maxima, min
 W = peak width at base, min
 h = peak height, min
 W_h = peak width at half height, min

Calculation of Parameters

Capacity factors, k'	t'_r/t_o
Selectivity, α	k'_2/k'_1 or t'_r2/t'_r1
Efficiency, N theoretical plates	$16(t_r/W)^2$ or $5.54(t_r/W_h)^2$
Efficiency, HETP	column length (cm)/ N
Resolution	$2(\Delta t)/(W_1+W_2)$ or $(1/4)(\alpha-1)\sqrt{N}(k'/1+k')$
Peak asymmetry	$As=b/a$

شكل رقم (٨-٤): أهم خصائص وقياسات تقييم العمود

٤-٢-الأعمدة الأولية (pre columns) :

وتوضع قبل حاقن العينة وهو معبأ بالسليكا حيث يقوم بتشجيع الطور المتحرك بالسليكا فلا تنوب السليكا المرتبطة والمعبأة بالعمود بالطور المتحرك أثناء الاستخدام.

٤-٣- الأعمدة الحارسة Guard Column

أعمدة تكون قصيرة من ٢-٦ سم ومعبأة بنفس مواد تعبئة العمود ولذلك قد تقوم بوظيفة الأعمدة الأولية حيث تشبع الطور المتحول حتى لا يتنوب الطور الثابت ويجب تغييرها تبعاً لدرجة تلوثها وتوضع بين الحاقن وعمود التحليل لحمايته من الضرر فيحتجز الشوائب التي قد تدمص على جزيئات مادة تعبئة العمود وخاصة عند حقن عينات خام مستخلصة أو سوائل بيولوجية يجب الأخذ في الاعتبار النقاط التالية:

٤-٣-١- عدم سقوط أو اهتزاز الأعمدة .

٤-٣-٢- يتم إمرار المذيب خلال العمود بالطريقة الموضحة بالشركة المصنعة حتى لا تؤثر على كفاءة العمود.

٤-٣-٣- عند بداية العمل يتم ترويد محول السريان تدريجياً حتى نتجنب صدمة الضغط وتكوين مسارات في العمود.

٤-٣-٤- عدم وضع العمود في أشعة الشمس

٤-٣-٥- يتم غسل العمود بعد الانتهاء من حقن العينات الغير نظيفة بمذيب اقوي من الطور المتحرك

٤-٣-٦- عند تخزين الأعمدة في حالة عدم استخدامها يجب اتزانها مع مذيب مناسب منفصلة عن الجهاز حيث تخزن أعمدة الطور العكسي في الماء والميثانول والاسيتونتريل أو مخلوط من الماء والاسيتونتريل أو مخلوط من الماء والميثانول.

٤-٣-٧- لتجديد الأعمدة يتم الغسيل بالمذيبات من الضعيف للقوى (غير قطبي للقطني وذلك لأعمدة الطور العادي NP والعكس لأعمدة الطور العكسي CRP مع الأخذ في الاعتبار قابلية الذوبان في كل مرحلة والشوائب القاعدية يمكن غسلها بحمض ١-٥% فوسفوريك أو أسيتيك أما الشوائب الحامضية فيتم غسلها بمحلول ١-٥% بيريدين أما المواد البيولوجية والدهون فتزال عن أعمدة الطور العكسي بغسلها بكلوريد الميثانين .

طرق العناية بالأعمدة :

□ تتظف أعمدة الميلكا جيل باستعمال ١٠٠-٢٠٠ مل ميثيلين كلوريد أو كلوروفورم أو استخدام سلسلة من المذيبات التالية: تتراهيدروفيوران - ميثانول - ميثيلين كلوريد - هكسان ١٠٠ مل وبالإضافة إلى إزالة المركبات القطبية فإنه يتم إزالة الماء أيضا .

□ بالنسبة لأعمدة الطور العكسي (CR) لمنع ترسيب الأملاح بها تنظيف باستعمال ١٠٠-٢٠٠ مل ماء ثم مخلوط ماء/ ميثانول (٥٠/٥٠) ثم ميثانول النقي (٥٠ مل) وفي حالة إزالة المواد الملونة شديدة الالتصاق يتم حقن ١٠٠-٢٠٠ ميكروليتر داي ميثيل سلفوكسيد أثناء التنظيف بالماء (عدة مرات) ثم ١٠٠ مل من الميثانول ثم الكلوروفورم ثم الميثانول

□ تفصل أعمدة التبادل الأيوني بالماء ثم الميثانول ثم الكلوروفورم ١٠٠ مل لكل منهما وقد يستعمل تتراهيدروفيوران بعد الماء في الأعمدة الكيوتونية وقد يحقن ميثيل سلفوكسيد أثناء الغسيل بالماء

٥-الكشافات (Detectors) :

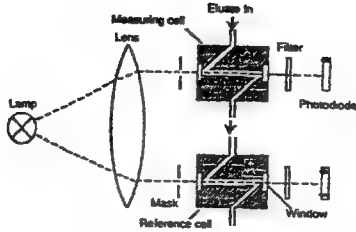
هناك العديد من الكشافات المتخصصة في الكشف عن مخلفات السموم بعينات مكونات الأنظمة البيئية والتي تختلف عن بعضها في الأطوال الموجية التي يتم الامتصاص بها ودرجة الحساسية وخاصة مع كشافات القياس الضوئي والفلورسنس :

٥-١-كاشف الأشعة فوق البنفسجية (UV/Vis-Detector) :

وهو كاشف متخير (selective) يعمل في المدى من ١٩٠-٤٠٠ نانوميتر ويستجيب لتركيزات ١٠^{-١} (PPb) في حجم قدرة ١٠ ميكروليتر ومزود بلمبة زئبق تقوم بتوليد شعاع مكثف ٢٤٥ أو ٢٨٠ نانوميتر أو لمبة زئبق متوسطة الضغط ومرشحات لفصل خطوط اشعاعية ب ٢٥٤، ٢٢٠، ٢٨٠، ٣١٣، ٣٣٤، ٣٦٥، نانوميتر وهذا النوع من الكاشفات يعرف بكاشف الطول الموجي الثابت ، شكل رقم (٨-٥) .

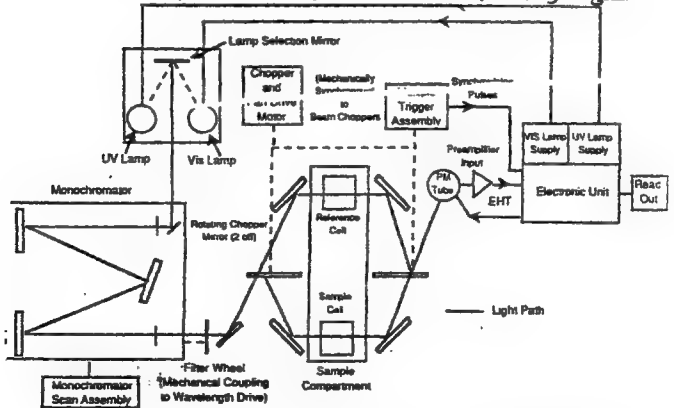
٥-٢-كاشفات UV/Vis Detector :

متغير الطول الموجي ويعطي أطول موجبة بين ١٩-٨٠٠ نانوميتر



شكل رقم (٨-٥) : كاشف UV/VIS المثبت للطول الموجي ومسار الأشعة

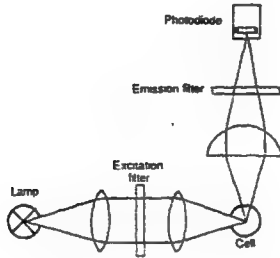
من خلال أنظمة الأطوال الموجية المتغيرة المستمرة ومزود بمصدر ديوتيريوم مستمر أو مصدر تتجسّين لمنطقة الضوء المرئي ويوضح الشكل التالي مسار الأشعة بكاشف UV/VIS المتغير الطول الموجي (٨-٦)



شكل رقم (٨-٦) : كاشف UV/VIS المتغير الطول الموجي ومسار الأشعة

٥-٣- كاشف الفلورسنس (Fluorescence detector) :

يتميز بالحساسية العالية فتصل إلى 10^{-12} جم (ppt) في ١٠ ميكروليتر مما يزيد من المقدرة العالية لتقدير متبقيات السموم مقارنة بالكاشفات الاسبكتروفوتومترية ويعطي أطوال موجية متغيرة في المدى من ١٩٠ - ١٠٠ نانوميتر ومزود بلمبة زئبق لإعطاء شعاع ضوئي يمر خلال مرشح لاختيار الطول الموجي للإثارة ، شكل رقم (٨-٧) يستخدم مع المركبات التي لها خاصية الوميض.



شكل رقم (٨-٧) : مسار الأشعة بكاشف الفلورسنس

وهناك كشافات التغير في معامل الانكسار (Refractive index) والتأين باللهب (Flame ionization) ويمكن استخدامها في الكشف عن أي مركب عضوي ٠,١ ملجم (١٠٠ ميكروجرام) لعينة قدرها ١٠ ميكروليتر وهناك كشافات الأشعة تحت حمراء (Infra Red:IR), وكاشف Electro chemical المتخصص في الكشف عن السموم الكلورونية .

وفي بعض الأحيان قد يكون الجهاز مزود بضابط لدرجة حرارة العمود والكاشف (Column & Detector temperature control) وبصفة عامة فمعظم التحليلات تتم علي درجة حرارة الغرفة وقد يتم الحاجة إليها مع الفصل

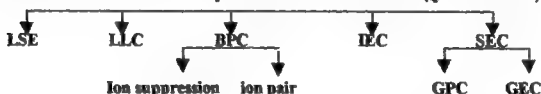
بنظام كروماتوجرافي التبادل الأيوني إلا أن منظم درجة حرارة الكاشف قد يكون ذات قيمة خاصة لثبات الفصل بالأنظمة الأسبكتروفوتومترية.

٦- المسجل (Recorder) :

وحدة تقوم بتسجيل نتائج التحليل للمركبات المراد تقديرها والتعرف المبني عليها وهناك العديد من المسجلات الأتوماتيكية التي تساهم إلى حد كبير للإسراع في حساب النتائج .

نماذج التشغيل (Modes of operation) :

أظهرت عمليات الفصل خمسة من نماذج التشغيل الأساسية لخمس أنواع من أعمدة الفصل (سائل - صلب) ، (طور مرتبط) ، (تبادل أيوني) ، (استبعاد حجمي) كما يوضحها التخطيط التالي :



وهناك اختلافان داخل نظم التشغيل الخمسة يعتمدا على تميز القطيعة للأطوار الثابتة والمتحركة.

١- كروماتوجرافي الطور الطبيعي (Normal phase : NP)

فيكون الطور الثابت أكثر قطيعة من الطور المتحرك فتزاح المركبات الأقل قطيعة أولاً ويزيد الاحتفاظ بالمركبات بانخفاض قطيعة الطور المتحرك.

٢- كروماتوجرافي الطور المنعكس (Reverse phase : RP)

فيكون الطور الثابت أقل قطيعة من الطور المتحرك فتزاح المركبات الأكثر قطيعة أولاً ويزيد الاحتفاظ بالمركبات بزيادة قطيعة الطور المتحرك.

استعراض هذه النماذج الخمس باختصار:

١- كروماتوجرافي سائل-صلب: كروماتوجرافي الانمصاص (LSC)

يستخدم مادة أنمصاص كالسيلكا جيل أو السيلكا الغير مغطاة ويستخدم هذا النظام لفصل مخلوط من المركبات الغير قطبية حيث يعتبر ذات أهمية في فصل المشابهات ومجاميع المركبات المختلفة في درجة القطبية وكذلك لفصل عدد من المجاميع الفعالة ويعمل بشكل ممتاز مع المواد التي لها درجة قطبية منخفضة نسبيا أو متوسطة وأساس الفصل يعتمد علي الاختيار الأنمصاصي للمركبات القطبية علي سطح السيلكا جيل وعليه فإن قوة الطور المتحرك تحدد معدل انمصاص وإزاحة المركبات الأليفاتية القطبية.

٢-كروماتوجرافي سائل-سائل: كروماتوجرافي التجزئة (LLC)

يستخدم دعامة صلبة كالسيلكا جيل أو Kieselguhr والتي تغطي بطريقة ميكانيكية بفيلم سميك من سائل عضوي قطبي أو قليل القطبية بينما يكون الطور المتحرك غير قطبي وقد أعطي هذا النظام فصل أفضل للمركبات الأليفاتية القطبية والعضوية القابلة للذوبان في الماء بعمود (NPLLC) والمغطي بـ ٢٠ - ٤٠ % β -oxy dipropionitrile والطور المتحرك من مذيب غير قطبي والهكسان.

٣-كروماتوجرافي الطور المرتبط (BPC)

تستبدل طريقة LLC بطريقة BPC حيث يستخدم الوسط الثابت المرتبط كيميائيا مع السيلكا جيل من خلال تفاعل مجاميع Silanol مع Chlorosilane المستبدل ويتميز عن نظام LLC بعدم تغير الطور الثابت بمرور الطور المتحرك عليه وبتغير الحرارة حيث يمكن أن يستخدم معه جميع المذيبات دون الحاجة لتشيع الطور المتحرك بالطور الثابت كما يستخدم للإزاحة المتدرجة لتحسين كفاءة الفصل.

والمركبات المتأينة تكون عالية الذوبان في الماء ومن ثم لا تحجز علي أعمدة BPC-RP ولذا يمكن زيادة كفاءة الفصل والاحتفاظ من خلال :

□ الإخماد الأيوني Ion suppression وذلك بإضافة محلول منظم ذو درجة أس أيون هيدروجين مناسبة والمواد التي تحلل بطريقة BPC-RP عادة تتم علي أعمدة C18 مستخدما الميثانول أو الأسيتونزيل بالإضافة إلي المحلول المنظم كوسط متحرك.

□ الأزواج الأيوني: يعمل ازواج أيوني غير محب للماء بين المركب المفصول وأيون ذو شحنة مخالفة ويستخدم هذا النظام لفصل الأحماض والقواعد الضعيفة والقوية وكذلك بعض المركبات الأيونية العضوية حيث

يستخدم عمود C18 وطور متحرك يشتمل علي محلول منظم بدرجة PH معينة يحدث عندها تأثير كامل للمواد التي يتم فصلها PH حامض للقواعد ، PH قاعدي للأحماض كما يحتوي الطور المتحرك علي جواهر كشاف ذو شحنة مخالفة ومناسب للزواج الأيضي حيث يستخدم أملاح تـراي الكيل أمونيوم لربط المواد الحامضية، الكيل سلفونيك أسيد للمواد القاعدية ويتم فصل الزوجة الأيضي كجزئيات قطبية متعادلة.

٤-كروماتوجرافي التبادل الأيوني (IEC)

يستخدم لفصل المركبات الأيونية حيث يستخدم دعامة من السيلكا جيل أو بوليمر من مادة عضوية راتنجية. وقد وجد ان المجاميع الحمضية السلفونية السالبة ترتبط كيميائياً مع الدعامة منتجة أطوار لمبادلات كاتيونية حمضية قوية (SCX) كما ترتبط أيونات الأمونيوم الرباعية الموجبة مع الدعامة منتجة أطوار لمبادلات أنيونية قاعدية قوية (SAX) والدعابة الراتنجية الأكثر شيوعاً هي مقعد مشترك يحضر من Styrene , Divinyl benzen (DVB) ويكون الطور المتحرك من محاليل منظمة مائية.

٥-كروماتوجرافي الاستبعاد الحجمي SEC

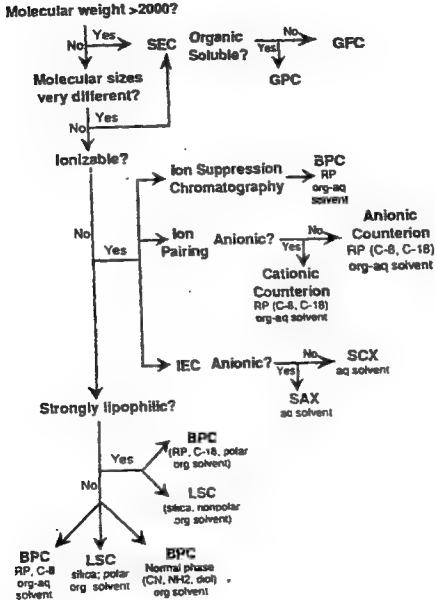
وبفصل الجزئيات علي أساس أختلافها في الحجم والشكل ولهذا فإنه لا يفصل المشابهات ويوجد تحت قسمين :

□ كروماتوجراف النفاذ بالجيل (GPC)

□ وكروماتوجرافي الترشيح بالجل (GFC) للمركبات القابلة للذوبان في الماء والتي تمتلك وزن جزئي أعلي عن ٢٠٠٠ وبالرغم من أن متبقيات السموم بعيدة عن هذا الوزن الجزئي إلا أن قد يستخدم كطريقة لتنقية السموم من المركبات ذات الوزن الجزئي العالي.

وجدير بالذكر أن الطور الثابت بهذه الأنواع يكون من الجيل كمادة دعامية كبيرة الوزن الجزئي وسائل ذو وزن جزئي صغير حيث تتشابه خواص الطور المتحرك مع خواص سائل الطور الثابت في (GFC) ويتوقف الفصل علي أساس الأحجام الجزيئية فقط حيث تتفقد الجزيئات الصغيرة داخل شبكة الجيل متخللة التجاويف الشعرية مما يقلل من حركتها بالعمود بمصاحبة الطور المتحرك بينما الجزيئات الكبيرة الحجم يصعب مرورها داخل شبكة الجيل فتخرج بسرعة أكبر من العمود ويجب عدم حدوث تفاعل بين المواد المفصولة والطور الثابت.

ويوضح الشكل التالي (٨-٨) دليل مبسط لاختيار نموذج التشغيل :



شكل (٨-٨): دليل الاختيار المبسط لنموذج التشغيل

المذيبات والجواهر الكشافة (Solvents & Reagents)

يتم اختيار الطور المتحرك تبعاً لقدرته علي التوافق مع عمود الفصل المجدد للحصول علي كفاءة فصل عالية للمواد المراد تحليلها ويجب أن تكون المذيبات المستخدمة في تجهيز الطور المتحرك علي درجة عالية من النقاوة وهناك عوامل أخرى هامة تتضمن التكلفة - اللزوجة - السمية - درجة الغليان - درجة نفاذ الأشعة خاصة إذا كان الكاشف المستخدم UV وعوامل الانكسار خاصة إذا كان الكاشف المستخدم (Refractive index) - الضغط البخاري - درجة الوميض هذا بالإضافة إلي ما يتعلق بمركبات العينة وعموماً فإن اختيار المذيبات والجواهر الكشافة لا يمكن أن يتم إلا بأخذ العوامل السابقة الذكر في الاعتبار.

ويجب وأن يتوفر في المذيبات والجواهر الكشافة المستخدمة في خطوة التقدير وكذا المستخدمة في تجهيز العينة مايلي :

١- ألا تتسبب في انهيار المادة مجال التحليل أو تحدث معها تفاعلات كيميائية .

٢- ألا تسبب ضرر بعمود التحليل .

٣- ألا تسبب ضرر للكاشف .

٤- ألا تسبب شوشرة تؤدي لزيادة أو نقص استجابة الكاشف للمركب .

١- مشاكل الإجهاد (Potential problems)

تظهر كثير من المشاكل للطور المتحرك لوجود الشوائب والمواد الإضافية وكذلك الأتربة والمواد الجزئية الأخرى والهواء الذائب مثل :

١-١- الانهيار (Degradation) :

قد تتحلل المواد المراد فصلها بالمذيبات والجواهر المستخدمة في خطوات الاستخلاص والتنقية أو أثناء التقدير ولذا يجب تجنبها وذلك من خلال المعرفة المسبقة لكيميائية المواد المراد تحليلها وقد يحدث تفاعل غير متوقع لوجودها فئات من العوامل المؤكدة في المذيبات تؤدي إلي تحليل مركبات N-methyl carbamate قبل التقدير .

١-٢- الغازات الذائبة (Dissolved Gasses) :

وجود الغازات الذائبة في المذيبات المستخدمة كطور متحرك تسبب مشاكل فقد تتجمع فقائيع الغاز في المضخات أو بخلية الكاشف أو أي مواقع أخرى

بالجهاز فتؤثر على الضغط الواصل من المضخة كما قد تسبب الفقايع الكبيرة توقف تام للمضخة وقد تتأثر عمليات الكشف نفسها بعدة طرق فمثلا مع كاشف UV نجد أن الهواء يسبب زيادة الضوضاء أو الامتصاص العالي كما أن الأكسجين الذائب قد يتداخل مع الكاشف بالأطوال الموجية القصيرة لامتصاص الأكسجين للإشعاع تحت ٢٠٠ نانومتر وللتخلص من الغازات الذائبة يوضع الطور المتحرك تحت ظروف تفريغ Vacuum ، حرارة وتقليب بالموجات فوق الصوتية وحاليا توجد وحدات تلحق تقوم بإزالتها .

١-٣- تلف بالأعمدة (Damage to columns) :

من السهل إتلافها بسوء الاستخدام فالقواعد يمكنها إزالة المجامع الفعالة وعلية يجب عدم استخدامها فالأطوار المرتبطة عادة تكون ثابتة في مدى pH بترواح بين ٢-٨ كما أن الجزيئات الميكروسكوبية والكائنات الدقيقة يمكنها إتلاف شرائح العمود مما يؤدي لزيادة ضغط العمود تدريجيا ويغلق العمود تماما وإزالة هذه الجزيئات يتم ترشيح محلول العينة والوسط المتحرك واستخدام العمود الأولي المناسب والعمود الحارس لحماية عمود التحليل أما الجزيئات الأقل من ٥ ميكرومتر ربما تفصل ببعض الأعمدة والكاشفات .
والأوساط المتحركة المحتوية على الماء أو الميثانول يمكنها إزالة السيلكا جيل بالأعمدة المرتبطة ولذا يجب استخدام الأعمدة الأولية المحتوية على السيلكا جيل حتى لا يتم إزالة مادة عمود التحليل .

وتلف الأعمدة بالجواهر المستخدمة في أعمدة الاشتقاق الثانوية يكون غير محتمل ولكنه قد يحدث فإذا توقف سريان الطور المتحرك فإن جواهر العمود الثانوي يمكنها أن تنتشر للخلف فتؤدي لفساد تعبئة العمود .

١-٤- ضرر الكاشفات (Damage to detectors) :

يختلف ضرر الجواهر مع كل كاشف فوجود غازات أو أكسجين بخالية الكاشف يؤثر على استجابته إلا أنها قد تؤثر أيضا على الكاشفات الإلكترونية كيميائيا والتي تعمل بنظام الاختزال لذا يتطلب نزعها من المذيبات فترشيحها خلال فلتر (٢٢ ميكرومتر) ضروري في حالة الكاشفات اللونية .

٢- المذيبات المتخصصة (Specific solvents)

٢-١- الماء (Water) :

يعتبر الماء المذيب الشائع الاستعمال وخاصة بالأطوار المتحركة RP ويعتبر من اصعب المذيبات للحصول والحفاظ عليه في حالة نقية حيث أن

عدم النقاوة تؤثر في نتائج التحليل خاصة عند عمل الكاشفات بحساسية عالية وقد استخدمت أنظمة الماء (Millipor Millio Water) بدرجة كبيرة للتنقية وذلك بضخ الماء خلال أعمدة ترشيح من طبقات متتالية من الفحم النباتي لإزالة الشوائب العضوية ثم عمود منتجات تبادل أيوني لإزالة المواد الغير عضوية والعضوية المتأينة ثم عمود Q - Organcx لإزالة أي متبقيات عضوية ثم تمر العينة المائية على فلتر (٠.٢٢ ميكرومتر) لإزالة الجزيئات الميكروسكوبية والكائنات الدقيقة والتي لم تزال في المراحل السابقة حيث تخزن هذه المياه المنقاة في أوعية زجاجية نظيفة مع إضافة ٠.٠٢ % Sodium azide أو اسيتونتريل حيث إن الكائنات الدقيقة كالتحالب والبكتريا تتكاثر بسرعة في الماء لذا يفضل التخلص من المياه المنقاة بعد كل أسبوع مع غسل عمود بالميثانول تختبر من خلال الخطوات المتتالية التالية :

- ضخ ١٠٠ مل ماء خلال عمود C.8 (١٦ سم × ٢ ملليمتر).
- يتم عمل مندرج خطي من صفر - ١٠٠ % ميثانول بمعدل ١ مل / دقيقة لمدة ١٠ ق ثم التوقف لمدة ١٥ ق وذلك على كاشف Uv .
- إذا كان خط الأساس عند ٠.٠٨ (AUFS) أقل من ١٠ % والمنحنيات القليلة جدا أقل من ٣ - ٥ % يلاحظ انحراف تدريجي كامل وهنا يكون الماء نقي تماما .

٢-٢- الأسيتونتريل (Acetonitrile) :

شائع استخدامه في الأطوار المتحركة (Rp) فمواصفات التصنيف لنقاوة المذيبات تكون معتمدة أساسا على ملائمتها لكاشفات U.V بينما كاشفات الفلورسنس والتوصيل الكيميائي تكون مواصفاتها صعبة جدا .

٢-٣ - الميثانول (Methanol) :

مذيب شائع الاستخدام في Rp - Hplc ويمثل عدم ملائمة المواصفات كالاسيتونتريل ومن مساوئ الميثانول أحداث درجة من اللزوجة النسبية بالمحاليل الناتجة من مزجه بالماء فيسبب زيادة الضغوط العالية مقارنة بالأطوار المتحركة الأخرى .

٢-٤ - مذيبات كلورونية (Chlorinated solvents) :

بعض هذه المذيبات ثابتة عند التحليل بالأكسدة بإضافة كميات قليلة من الميثانول يؤدي لزيادة قطبية الأطوار المتحركة وقصر وقت الإزاحة في عمود Np Hplc وقد تتأثر المقدرة على استعادة النتائج باختلاف تركيز المثبت

المضاف والذي يختلف من عبوة لأخرى وعلية يمكن شراؤها بدون مثبت أو إزالته بالامتصاص على الألومنيا أو باستخلاصه بالماء ثم تجفيفه والمذيبات الكلورونية الغير ثابتة تتحلل ببطيء منتجة HCl الذي يعمل على انهيار الأعمدة وصدا الصلب ويمكن إزالته بإمرار المذيب على السيلكا المنشطة أو كربونات كالسيوم .

٢-٥ - الإثيرات (Ethers) :

تحتوى على إضافات تعمل على تثبيتها عند تكوين فوق أكاسيد فعلى سبيل المثال يتم تثبيت التتراهيدروفيوران بإضافة كميات قليلة من الهيدروكينون وقد لوحظ أن هذا المركب يمتص أشعة U.V ويمكن إزالته بتقطير المذيب بأقراس هيدروكسيد بوتاسيوم .

والجدول التالي يوضح أهم خصائص المذيبات المستخدمة :
جدول رقم (٨-١) : أهم خصائص المذيبات الشائعة الاستخدام

<u>Solvent</u>	<u>UV</u> <u>Cut-off</u> <u>nm</u>	<u>Refractive</u> <u>Index</u>	<u>Bolling</u> <u>Point, °C</u>	<u>Viscosity</u> <u>cP, 25°C</u>	<u>Solvent</u> <u>Polarity</u> <u>Parameter</u> <u>P</u>	<u>Solvent</u> <u>Strength</u> <u>Parameter</u> <u>E</u>	<u>Group</u>
isooctane	197	1.389	99	0.47	0.1	0.01	—
n-hexane	190	1.372	69	0.30	0.1	0.01	—
methyl t-butyl ether	210	1.369	56	0.27	2.5	0.35	—
benzene	278	1.501	81	0.65	2.7	0.32	VII
methylene chloride	233	1.421	40	0.41	3.1	0.42	V
n propanol	240	1.385	97	1.9	4.0	0.82	II
tetrahydrofuran	212	1.405	66	0.46	4.0	0.82	II
ethyl acetate	256	1.370	77	0.43	4.4	0.58	VIa
chloroform	245	1.443	61	0.53	4.1	0.40	VIII
dioxane	215	1.420	101	1.2	4.8	0.56	VIa
acetone	330	1.356	56	0.3	5.1	0.56	VIa
ethanol	210	1.359	78	1.06	4.3	0.88	II
acetic acid		1.370	118	1.1	6.0	Large	IV
acetonitrile	190	1.341	82	0.34	5.8	0.65	VIb
methanol	205	1.326	65	0.54	5.1	0.95	II
water		1.333	100	0.89	10.2	Very Large	VIII

جدول رقم (٨-٢) :المجاميع التصنيفية للمذيبات

<u>Group</u>	<u>Solvents</u>
I	aliphatic ethers, <u>methyl t-butyl ether</u> , tetramethyguanidine, hexamethylphosphoric acid amide, alkyl amines
II	aliphatic alcohols, <u>methanol</u>
III	pyridine derivatives, <u>tetrahydrofuran</u> , amides (except formamide), glycol ethers, sulfoxides
IV	glycols, benzyl alcohol, <u>acetic acid</u> , <u>formamide</u>
V	<u>methylene chloride</u> , ethylene chloride
VI a)	tricresyl phosphate, aliphatic ketones and esters, polyesters, <u>dioxane</u>
b)	sulfones, nitriles, <u>acetonitrile</u> , propylene carbonate
VII	aromatic hydrocarbons, <u>toluene</u> , halosubstituted aromatic hydrocarbons, nitro compounds, aromatic ethers
VIII	fluoroalcohols, m-cresol, water, <u>chloroform</u>

أعداد العينة (Sample preparation) :

١ - تنقية العينة (Sample clean up) :

تتقي محاليل العينة بإزالة الشوائب المرافقة لعمليات الاستخلاص ولتجنب أي أضرار تحدث حيث أن الحقن بمسخلصات غير نقية قد تضعف أو تقسد الأعمدة والكاشفات خاصة عند تحليل عدد كبير من هذه العينات فقد وجد أن الشوائب المتداخلة والذائبة في محلول العينة قد تظهر في كروماتوجرام الفصل كمنحنيات زائدة تتداخل مع المادة المحللة مما يجعل نتائج التحليل غير موثوق بها كما أن المواد المدمصة بشدة قد تؤثر على الخصائص الكروماتوجرافية للعمود فيسبب معها انحرافات بخط الأساس ومنحنيات مضللة ومن الممكن إزالة هذه الشوائب المدمصة بقوة من العمود قبل عملية الحقن التالية وذلك بدفع أحجام من مذيب قوى بنظام (Isocratic technique) وتعنى استخدام مذيب واحد فقط طول عملية الفصل أو بدفع مذيب آخر بعد المذيب السابق أعلى منه في القوة بنظام (Gradient technique) وتعنى

التغير التكرجي في تركيب المذيب المستخدم مع الزمن أو استخدام مذيبين طول عملية الفصل ثم يتبع ذلك أعاده الاتزان بالطور المتحرك المستخدم لذا يكون من الضروري التأكد من عمليات التنقية التي تسبق الحقن والتحليل .

٢ - ترشيح العينة (Sample filtration) :

نجد أن الأحجام الجزيئية في محلول العينة تؤثر بدرجة كبيرة في شرائح الأعمدة مقارنة بكروماتوجرافي الغازي بالإضافة إلى مقدمة العمود لذا يلزم إمرار العينات خلال جهاز ترشيح ذات مرشح بقطر ٥ ميكرومتر قبل الحقن وفي حالات التحليل المتعدد الدقيق تمر العينات على مرشح بقطر أقل من ١ ميكرومتر وفي بعض أنواع الكاشفات يجب الترشيح على مرشحات دقيقة لإزالة الجزيئات الأكبر من ٠.٢ ميكرومتر وحديثاً يتم استخدام مرشحات توضع في مقدمة العمود (In line filters) لمنع سد شرائح العمود مع ضرورة التأكد من أن مادة التحليل لا تفقد خلال هذه المرشحات الوسيطة وخاصة في حالات التقدير الكمي لذا يجب تحليل عينات مقواه بتركيزات معلومة من المركب وتقدير معدلات استرجاعها.

٣ - العينة المذيبيية منزوعة الغاز (Sample solvent degassing) :

يجب وأن تجهز العينات للحقن باستخدام مذيبات منزوعة الغاز بنفس الطريقة التي أعدت لمذيبات الأطوار المتحركة فتقل المشاكل السابقة ومحلول العينة نفسه يجب ألا يكون منزوع الغاز لأن ذلك قد يغير من تركيزه.

٤ - اختيار مذيب العينة (Choice of sample solvent) :

يجب ذوبان العينة في الطور المتحرك حيث يؤدي ذلك إلى خفض حجم منحنى المذيب مما يسهل التعرف على منحنيات العينة المزاحة بسرعة كذلك نتجنب ترسيب العينة على أو قبل العمود مما يتسبب في فقد منحنيات العينة المحللة وظهور منحنيات مزاحة عشوائية وغير معروفة على الكروماتوجرام ومزج العينات بالموجات فوق الصوتية يساعد إلى حد كبير في ذوبان العينة في الطور المتحرك أو في المحاليل المشابهة .

وفي حالة إزالة العينة في مذيب مختلف عن الطور المتحرك فيجب أن يكون متوافق مع العمود وتركيب الطور المتحرك وإذا تطلب الأمر الحقن في مذيب قوى فيجب أن تكون حجم الحقن صغير حتى لا يتسبب قوة المذيب في إظهار تثليل بالمنحنيات .

٥ - المواد القياسية الداخلية (Internal standards) :

تستخدم بصورة شائعة في التحليلات لتقليل الأخطاء الناجمة عن الاختلافات في طريقة التحليل والتشغيل وكذا اختلافات عمليات الحقن ولا تستخدم بصورة عامة في تحليل مخلفات المبيدات والمواصفات الجيدة هي

- منحنى المادة القياسية يجب أن يكون مفصول تماما عن باقي المنحنيات مع الأخذ في الاعتبار أزاحتها بنفس الوقت الذي يتم أزاحه المركب المحلل خلاله.

- يجب أن تكون متقاربة في الخواص الكيماوية والتركيب مع المادة المحللة وتعطي استجابة مماثلة مع الكاشف المستخدم.
- يجب أن تكون ذات نقاوة عالية وخاملة كيميائيا.

المواد القياسية المرجعية (Reference standards) :

وهي مواد عالية النقاوة ومستخدمة في تحضير المحاليل القياسية الأساسية والمستخدمة في تحضير المحاليل القياسية العاملة (Working standard solutions) ومن المعروف أن المواد القياسية الصلبة تكون ثابتة بصفة عامة تجاه التحولات الكيميائية تحت ظروف الحفظ بالثلاجة أو المجمد ولما كانت طبيعية التقدير تجعله الطريقة المفضلة في تقدير كثير من المركبات الغير ثابتة والسهولة التحليل لذا فإن ثبات هذه المركبات في المذيبات المستخدمة في تحضير المحاليل القياسية تحتاج إلى عناية خاصة .

١- المحاليل القياسية الأساسية (Stock solutions) :

أساس اختيار المذيب المستخدم في تحضير المحاليل تكون هي نفسها الأسس المتبعة في اختيار المذيب الذي سيتم حقن العينات به وإذا كانت القابلية للثبات تسمح فإنه يفضل المحاليل القياسية في الطور المتحرك المستخدم في نظام التحليل ومع ذلك نجد أن كثير من المبيدات تكون ذات ثبات محدود في المذيبات كالميثانول أو الماء والتي غالبا ما تستخدم في الأطوار المتحركة كما بالمبيدات الفطرية (Thiophanate methyl ، Captan ، Folpet ، Captasol) والتي يمكن تخزينها لفترات غير محدودة في البنزين والأسيتون والايثرو أوكتان ولكنها سريعا ما تتحلل عند تخزينها في الميثانول / ماء . وقد وجد أن البنزين يعتبر مذيب جيد لمعظم المبيدات القياسية ولكن سميته تجعلنا لا ننصح باستخدامه ويعتبر الايثرو أوكتان والهكسان مذيبات

جيدة لمعظم المبيدات الكلورونية العضوية كما أن انخفاض نسبة التطاير للايزوأوكتان تقلل من نسبة اللقد بالتبخير أثناء التخزين ونجد انه لا ينصح باستخدامه أيضا في الحالات التي يتطلب فيها تبخيرها للإذابة في الطور المتحرك كما لوحظ أن الكلوروفورم يكون مفيد في استخدامه مع التريازينات كما يفيد المثلين كلوريد أو الميثانول مركبات الكاربامات والاسيتون للمبيدات الفطرية القريبة للبنزيميدازول والميثانول لمبيدات الحشرات كالفيثيل يوريا . وأهم مشاكل سلامة المحلول القياس ترجع إلى تبخير المذيب وعدم الثبات لذا يكون من الضروري عمل محاليل قياسية أساسية وبصفة دورية ونتيجة لاستخدام كميات ضئيلة من المواد القياسية (> ١٠٠ مجم) يلزم استخدام ميزان حساس والتحضير المباشر للمحاليل المخففة بهذه الطريقة يقلل من عدد التخفيفات اللازمة لعمل المحاليل القياسية العاملة من المحلول القياس الأساس.

٢- المحاليل القياسية العاملة (Working standard solution) :

وتحضر بتركيزات مناسبة للكشف وفي حدود المستويات المتوقعة للمخلفات في مستخلصات العينات فلا بد وأن تكون قربه جدا لما هو موجود في المستخلص ليسهل مقارنة مساحات أو ارتفاع المنحنيات . وفي حالات الكشف المتعدد للمنتجات يتم عمل المحاليل القياسية العاملة كمخاليط قياسية للتحليل بالطريقة المتبعة مع التأكد من ثبات المحاليل القياسية العاملة بصفة دورية وذلك من خلال مقارنتها بالمحاليل المحضرة حديثا أو بالتخفيفات الحديثة للمحاليل القياسية وأيضا فإن المذيبات المستخدمة مع المحاليل القياسية العاملة يجب أن تتوافق أيضا مع مذيب العينات والجهاز مع مراعاة فحصها للتأكد من عدم تلوثها والذي قد يؤثر في نتائج التحليل .

٣- التخزين (Storage) :

يجب تخزين المحاليل القياسية في ثلاثيات على درجات أقل أو تساوي ٤ م ويلاحظ أن محاليل البنزين يمكن أن تتجمد في هذه الدرجات وقد يؤدي ذلك إلى كسر الأوعية الخاصة بها ويتم تخزين المحاليل القياسية الأساسية للمنتجات الكلورونية العضوية لمدة ٦ شهور على الأقل دون أن يحدث لا لها ضرر أما محاليل الكاربامات والفوسفورية العضوية تكون أقل ثباتا ويجب استبعادها كل ٣ - ٤ شهور من التحضير وبعض المحاليل القياسية الأخرى نجد أنها لا تقبل التخزين لذا يجب تحضيرها عند الاستخدام مباشرة.

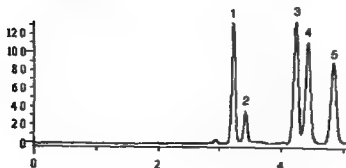
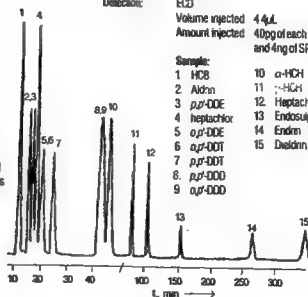
التقدير الوصفي والكمي (Qualitative & Quantitative determination) :

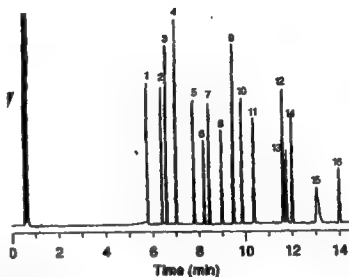
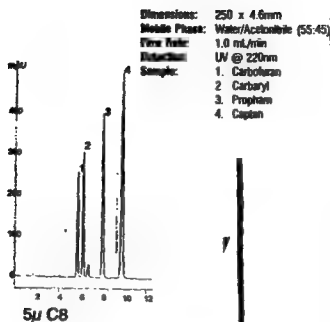
يتم التعريف والتقدير الكمي للعينات التي تم فصلها هنا بطرق مماثلة لتلك المستخدمة في جهاز الكروماتوجرافي الغازي والتي تعتمد على مطابقة قيمة فترة الاحتجاز أو فترة الاحتجاز النسبي لمركبات العينات القياسية المفصولة مع قيم العينات مجال التعريف والتقدير (تقدير وصفي) والمقصود تحت نفس ظروف الفصل للمركبات القياسية كما يحدث التحليل الرياضي للمنحنيات والتقدير الكمي للمركبات المفصولة والمعرفة تعريفًا مبنيًا بنفس الطرق التي سبق ذكرها وفيما يلي استعراض مبسط لبعض السموم والملوثات البيئية بمجاميع مختلفة متضمنة العمود المستخدم والطور المتحرك ومعدل السريان والكاشف .

ORGANOCHLORINE PESTICIDES

Column: Luna 5µ Cyano
Dimensions: 150 x 4.6mm
Order No.: 00G-4255-ED
Mobile Phase: A: Hexane B: (80:20) Methylene Chloride/Methanol
100% A to 99% A in 1.5 min, then to 95% A in 3 mins
Flow Rate: 1.0 mL/min
Detection: UV @ 230nm
Sample: 1. Aldrin
2. Heptachlor
3. DDT
4. Endrin
5. Dieldrin

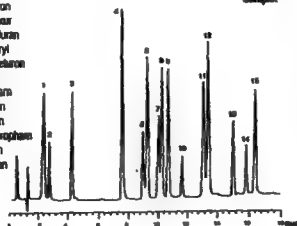
Column: LiChrosorb 5µ Silica
Dimensions: 150 x 1.0mm
Order No.: 00F-0227-AD
Mobile Phase: Hexane
Flow Rate: 35µL/min
Detection: ECD
Volume injected: 44µL
Amount injected: 40pg of each pesticide and 4ng of SPCB
Sample:
1 HCB 10 α-HCH
2 Aldrin 11 γ-HCH
3 p,p'-DDE 12 Heptachlor epoxide
4 heptachlor 13 Endosulphan
5 o,p'-DDE 14 Endrin
6 o,p'-DDT 15 Dieldrin
7 p,p'-DDT
8 p,p'-DDD
9 o,p'-DDD





Column: EnviroSep-CM
 Dimensions: 175 x 3.2mm
 Order No. 00V-3133-RD
 Mobile Phase: A: Water B: Acetonitrile. Equilibrate column with A/B (82:15), run a gradient following injection to 50% B in 14 minutes
 Flow Rate: 1 mL/min
 Temperature: 45°C
 Detection: UV @ 254nm
 Sample: Carbamate mixture 15µL

1. Oxamyl
2. Methomyl
3. Fenuron
4. Monuron
5. Propoxar
6. Carbofuran
7. Carbaryl
8. Fluometuron
9. Durox
10. Propham
11. Sclerol
12. Linuron
13. Chlorpropham
14. Barban
15. Neburon

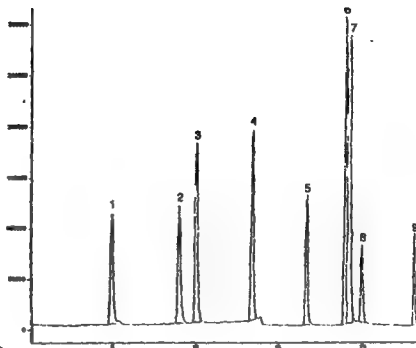


Column: Zebron ZB-1701
 Dimensions: 15 meter x 0.25mm x 0.25µm
 Order No.: 7HG-6006-11
 Injector: Split 1:100 @ 250°C, 1µL
 Carrier Gas: H₂ 50cm/sec @ 100°C
 Oven Temp.: 100-200°C @ 20°C/min then 5°C/min to 250°C
 Detector: FID @ 285°C
 Sample: EPA 625/CLP Pesticides

1. α-BHC
2. γ-BHC (Lindane)
3. Heptachlor
4. Aldrin
5. β-BHC
6. δ-BHC
7. Heptachlor epoxide
8. Endosulfan I
9. 4,4'-DDE
10. Dieldrin
11. Endrin
12. 4,4'-DDD
13. Endosulfan II
14. 4,4'-DDT
15. Endrin aldehyde
16. Endosulfan sulfate

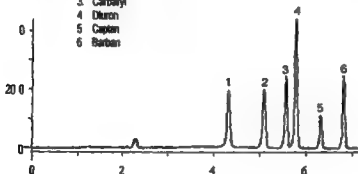
CARBAMATES

Column: Luna3µ C18(2)
Dimensions: 150 x 2.0mm
Order No: 00F-4251-80
Mobile Phase: A: Water B: Acetonitrile, gradient
Flow Rate: 0.2 mL/min
Detection: API-ES (LC/MS)
Sample: 1 Aldicarb Sulfonide
 2 Oxamyl
 3 Methomyl
 4 3-Hydroxy Carbosulfuran
 5 Malicarb
 6 Propoxur
 7 Carbosulfuran
 8 Carbaryl
 9 Methicarb



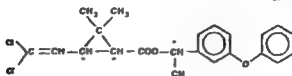
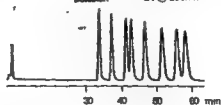
PESTICIDES/HERBICIDES

Column: Luna 5µ CN
Dimensions: 150 x 4.6mm
Order No: 00F-4255-ED
Mobile Phase: 18.82 Acetonitrile: Water to 65:35 in 5 min
Flow Rate: 1.0 mL/min
Detection: UV @ 254nm
Sample: 1 Tebuthiuron
 2 Carbosulfuran
 3 Carbaryl
 4 Diuron
 5 Captan
 6 Barban



CYPERMETHRIN

Column: Phase 3019 + 3020
Size: 250 x 4.0mm each
Order No: 00G-3019-00 and 00G-3020-00
Mobile Phase: Hexane/1,2 - Dichloroethane
 Ethanol
 (500:10:0.05)
Flow Rate: 1.0 mL/min
Detection: UV @ 230nm



مصطلحات

(A)

absorption	امتصاص	الكيمويات الزراعية الملوثة للماء
acaricide	مبيد لآكل راسي	تنقية الهواء
accidental residue	المخلفات العرضية	لرش الهوائي
accuracy	دقة	تلوث الهواء
acidophile	محب الحموضة	النوعية القياسية للهواء
acidosis	الحمضي (الحموضة)	alkali flame thermionic detector (AFTD)
activation	تنشيط	كشف الايونات الحراري ذو اللهب القوي
active ingredient (a.i.)	مادة فعالة	التحلل القوي
acute residue	المتبقى القوي (مخلفات)	اختبار قياس الحساسية
additive	اضافي	اختبار الحساسية
additive action	فعل اضافي	التبديل
adherence	التصاق	كمية المخلفات
adhesive	مادة لاصقة	زاوية التماس
adhesion	الاتصاق	المجموعة الايونية
adjuvant	مادة اضافية	مادة مائعة للتجمين
aerobic	هوائي	التركيز المستخدم
adipositas cordis	قتهاب الشحوب الدهني	التطبيق
agricultural chemicals	الكيمويات الزراعية	الجرعة المستخدمة
agricultural chemicals of crop persistence	الكيمويات الزراعية الثابتة على المحاصيل	معدل الاستخدام
agricultural chemicals of Soil persistence	الكيمويات الزراعية الثابتة على التربة	وقت التطبيق
agricultural chemicals of Water pollution		الحياة المائية
		محلول مائي
		حلقة عطرية
		تقدير المخلفات

(B)

background residue	المخلفات الخفية	biological magnification	التضخم الحيوي
behavior in soil	السلوك في التربة	bleeding	الانحماص - الانزف
behavior pattern	نمط السلوك	blotch	بقعة لحة
biochemical oxygen demand (BOD)	الأكسجين الحيوي الكيميائي المطلوب	boiling point	نقطة الغليان
biodegradation	الانهيار الحيوي	brain stem	ساق المخ
biological breakdown	الهدم الحيوي	breakdown	التفكك
biological concentration	تراكيز الحيوي	bulk density	الكثافة الظاهرية

(C)

caking	التعجن	combination	الخلط
calibration	منحنى المعايرة	combined application	التطبيق المشترك
carbamate insecticide	مبيد كاربامتي	common name	الاسم الشائع
carrier	مادة حاملة	compatibility	التقابلة للخلط
catabolism	الأيض الهدمي	concentrate application	استخدام المركّزات
caustic agent	عامل مسبب	conjugation	الاقتران
chemical control	المكافحة الكيميائية	conjunctive	رابط
chemical decomposition	انحلال كيميائي	contact angle	زاوية التماس
chemical injury	الضرر الكيميائي	contamination	التلوث
chemical name	الاسم الكيميائي	conventional	تقليدي
chronic intoxication	تسمم مزمن	convulsive seizure	نوبة تشنجية
calssification	تصنيف - تصنيف	corrosion	تآكل
coarse dust	ممسوق خشن	critical period	الفترة الحرجة
coefficient of selectivity	معامل الاختيارية	cylinder-type granule	المادة حبيبية الأسطوانية
coefficient of viscosity	معامل اللزوجة		
cohesive force	قوة الالتصاق		

(D)

decarboxylation	فقد مجموعة الكربوكسيل	diffusion	الانتشار
decomposition	التحلل	diffusion coefficient	معامل الانتشار
decomposition product	ناتج التحلل	diluent	مادة جلة
degradation and persistence curve	منحنى الانهيار والثبات	dilution	تخفيف
		dilution ratio	معدل التخفيف
degradation product	ناتج الانهيار	dipping method	طريقة النقع أو الغمر
degradative pathway	مسار الانهيار	disappearance curve	منحنى الاختفاء
delivery	توزيع	dispersion	التشتت
deposit distribution	توزيع الرواسب	disposal	التخلص من النفايات
deposit efficiency	كفاءة الاستقرار للرواسب	disipation	اختفاء
deposition	الاستقرار	dissociation factor	عامل التفكك
deposit ratio	معدل الترسيب	distribution	توزيع
derivative	مشتق - مادة ثانوية	dose	الجرعة
desiccant	مادة مجففة	drift	قنطار الرياح
desorption	الانقاراد	Drift hazard	خطر قنطار الرياح
detoxcation	فقد السمية	duca mater	الأم الحليقة
detoxcation method	طريقة إزالة السمية	dust difuent	ممسوق مجفف
detoxcation therapy	علاج إزالة السمية		

(E)

ecosystem	النظام البيئي	emulsion	مستحلب
electric charge	شحنة كهربية	endbain	لنماع الانتهاء
electron transport system	نظام نقل الإلكترونات	environmental poisoning	لنتمم البيئي
electrophoresis	الهجرة الكهربائية	environmental contamination (Pollution)	لنلوث البيئي
elimination	إزالة	environmental quality standard	قوى نوعية البيئة
elution	إزالة - تحريك	erosion	تآكل
elutriation	ترويق	evaporation	تبخير
emission standard	معايير الانبعاث	extraction	الاستخلاص
emulsibility	القابلية للاستحلاب		
emulsifier	مادة مستحلبة		
emulsifying agent	مادة تساعد على الاستحلاب		

(F)

fine granule	حببات ناعمة	flame thermionic detector (FTD)	كشاف الإشعاع الأيوني حرارى
flame ionization detector (FID)	كشاف الإشعاع الأيوني	flowability	القابلية للتصفيف
flame photometric detector (FPD)	كشاف الإشعاع الضوئي (الفلو)	formulation	مستحضر المبيد

(G)

general behavior	السلوك العام	grinding	بطحن - مطحون
global ecosystem	النظام البيئي الشامل	guideline - index	الدليل

(H)

high temperature incineration	الحرق في درجات الحرارة العالية	hydrophilic-lipophil balance	لتوازن المائي والدهني
hydrolysate	منحل بالماء (هيدروايزات)	hydrophilic property	صفات حب الماء
hydrolytic cleavage	نتج عن التحلل المائي	hydrophobic property	صفات حب الدهون
hydroide ion	أيون الهيدريد	hydroxylation	الهيدروكسلة
hydrolysis	التحلل المائي	hydroxy group	مجموعة الأيدروكسيل

(I)

identification	تعريف	inorganic	غير عضوي
impurity	شوائب	in situ	في موضعة
inactivation	تعطيل النشاط	intermediate metabolite	ناتج تمثيل وسيط
incidence	حدوث - ورود	internal residue	بقايا داخلية
incorporation	اندماج	inversion	انقلاب
induction	تأثير أو فعل	irradiation	تشعيع
inert	خامل	isolation	عزل
intret ingredient	مادة خلطة	isomer	متشابه
infiltrate	برشح - رشاحة	isomerization	تشابه
inhibition	تنشيط	isozyme	شبيه الايزيم
injection	حقن		

(K)

kuderna-danish evaporative concentrator

جهاز تبخير لتركيز المستخلصات

(L)

latent period	الفترة المتأخرة	liquid medium	وسط سائل
leakage	التسرب	low volume	حجم قليل
ligament	الرباط	lytic reaction	تفاعل تحليلي
liquid formulation	مستحضر سائل		

(M)

maceration	تطبيع	minimum detectable amount	أقل كمية يمكن تقديرها
main effect	التأثير الرئيسي	mist spray	رش على صورة رذاذ
masa transfer	انتقال الكتلة	mixing	خلط
metabolic product	ناتج أيضي (ناتج تمثيلي)	mixture	مخلوط
metabolism	التمثيل (الأيض)	mode of action	طريقة أو كيفية الفعل
metabolite	ناتج تمثيل	moisture content	محتوى الرطوبة
method of multiplying the peak height by the half-wide	طريقة ضرب ارتفاع قمة المنحنى في نصف العرض	molecular weight	الوزن الجزيئي
		monitoring	تحكم

(N)

nature conservation	صيانة طبيعية
---------------------	--------------

(O)

overall treatment	معالجة مباشرة	oxidant	مادة مؤكسدة
oxidation	الأكسدة	ozonosphere	الطبقة الأوزونية

(P)

parent compound	مركب أساسي	pesticide residue	مخلفات المبيدات
paresthesia	تشويش الحس	photolysis	تحلل بالضوء
particle size	حجم الجسيمات	photosynthesis	تخليق أو بناء ضوئي
particle size distribution	توزيع أحجام الجسيمات	poison	سم
paste	محمون (عجينة)	pollution	تلوث
penetration	نفذية	polymerization	البلمرة (تضاعف الأصل)
pesticide pollution	تلوث بالمبيدات	primary emission	انبعاث أولي
pesticide poisoning	التسمم بالمبيدات		

(R)

rapid action	الفعل السريع	residual persistence	ثبات المخلفات
rate constant	ثابت المعدل	residual toxicity	سمية المخلفات
recombination	اعادة الاتحاد	residue	المخلفات
registration	تسجيل	residue analysis	تحليل المخلفات
residual activity	تأثير المتبقية		

(S)

shortwavelength light	ضوء ذو موجات قصيرة	stability	ثبات
side-effect	تأثير جانبي	stabilizer	مثبت
significant difference	اختلاف معنوي	standard deviation	الانحراف القياسي
sinuses	جنوب	standard substance	مادة قياسية
smog	طبخن	stripping=extracting operation	عملية الاستخلاص
smoking	تخين		
solubility	الذوبان	substrate	مادة تفاعل
solution	محلول	surface tension	الجذب السطحي
solvent	مذيب	synergism	تتسبط
solubilization	الذوبانية	spary	رش
specific gravity	الكثافة النوعية	spreader factor	عمل الانتشار
spot	بقعة الطبقة		

test substance
transport

مادة اختبار
ينتقل

(T)
thin layer chromatography (TLC)
طريقة الفصل على رقائق الكروماتوجرافي

ultraviolet light (UVL)
unintentional residue

الاشعة فوق بنفسجية
مخلفات عرضية

(U)
ununiformity

عدم تجانس

volatility

تطاير

| volatilization

تطاير

water pollutant pesticide
water pollution
water quality

مبيد ملوث للماء
تلوث الماء
نوعية الماء

(W)
water quality criteria
wettability
world Health Organization (WHO)

معايير نوعية الماء
لقابلية للماء
منظمة الصحة العامة

zero tolerance

| صفر الامان

(Z)

المراجع

المراجع العربية

التحليل الطيفي للأتظمة
الكيميائية والبيوكيميائية

أ.د. عبد المنعم محمد الأعصر
دار البحر الأبيض المتوسط للنشر

الملوثات البيئية والسموم
الديناميكية و إستجابة الجهاز الهضمي لها
أ.د. فتحي عبد العزيز عفيفي
دار الفجر للنشر و التوزيع

ديناميكية السموم والملوثات البيئية
و إستجابة الجهاز التنفسي والدوري لها
أ.د. فتحي عبد العزيز عفيفي
دار الفجر للنشر والتوزيع

التلوث البيئي والسموم
الديناميكية وإستجابة الجهاز العصبي لهما
أ.د. فتحي عبد العزيز عفيفي
دار الفجر للنشر والتوزيع

السموم والملوثات البيئية

الديناميكية وإستجابة الجهاز البول تتأسلي لها
أ.د. فتحي عبد العزيز عفيفي
أ.د. عصمت محمد كامل
دار الفجر للنشر والتوزيع

أسس علم السموم

أ.د. فتحي عبد العزيز عفيفي
دار الفجر للنشر والتوزيع

. دورة السموم والملوثات البيئية في مكونات النظام البيئي

أ.د. فتحي عبد العزيز عفيفي
دار الفجر للنشر والتوزيع

REFERENCES

- Anson Moye , H. (Ed) : (1981) : Analysis of Pesidues
Jone Wiley & Sons,Inc., New York Chichester
/Brisbane/Toronto.
- Burchfeild, H.P. and D.E.(Ed) : (1965) : Guide to the Analysis of Pesticide
Residues>
Public Health Service, U.S. Department of Health
Education and Welfare
- Cairns,T. and R. Jacobsen : (1978) : Mass Spectral Data Compilation of
Pesticides and Industrial Chemicals
U.S. Food and Drug Admin., Los Angeles.
- Cook, J.W. and S. Williams. : (1966) : " Pesticide Residue Analysis"
Standard Methods of Chemical Analysis Vol. 111
Chap56
Van Nostrand Co.. Princeton, New Jersey.
- Darid. O.J. : (1974) : Gas Chromatographic Detectors
Wiley- Interscience. New York.
- Del Nogar, S. and R.S. Juvet : (1965) : Gas-liquid Chromatography theory
And Practice .
Wiley- Interscience, New York.
- Environmental Protection Agency : (1974) : Pesticide Residue Analysis in
Water .
Training Manual ,EPA Cincinnati OH.
- . Environmental Protection Agency : (1980) : Manual of Analytical Methods
for the Analysis of Pesticides in Humans and
Environmental Samples
EPA -600 / 8-80 - 038
- Getz , M.E. : (1971) : methods in Residue Analysis.
Pesticide Chemistry Vol 4 (A.S. Tahori ,Ed).
Gordon and Breach New York .

- Gudzinowicz, B. J., : (1967) : Gas Chromatographic of analysis of Drugs and Pesticides .
Marcel Dekker, New York .
- Gunther F.A. and R.C. Blinn, : (1975) : Analysis of Insecticides and Acaricide, A Treatise ,on Sampling. Isolation and Determination including Residue Methods .
Interscience Publishers New York .
- Haque, R. and F.J. Biros : (1974) : Mass- Spectrometry NMR Spectromrty in pesticide Chemistry
Plenum Press New York .
- Keith L.W. (Ed) : (1976) : Identification and Analysis of Organic Pollutants In Water .
Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan .
- Littlewood , : (1970) : Gas Chromatography Principles, Techniques and Applications, 2 nd ed
Academic Press, New York .
- Mann , J.B. : Manual For Training in Pesticide Analysis .
AID/ TA. C-1195
- Mc Fadden . W.H : (1973) : Techniques of Combined GC/ MS
Willey Interscience, New York
- Thompson, J.F. (Ed) , : (1974) : Analysis of Pesticide Residue in Human and Environmental Samples.
A Compilation of Methods Selected for use in Pesticide Programs
Research Triangle Park , North Carolina
- Zewig, G. , : (1977) : Analytical Methods for Pesticides ,
Plant Growth Regulators and Food Additives
Vols 1-9
Academic Press, New York

هذا الكتاب

لقد تعاظم دور عملية التحليل الدقيق والمتعدد لمتبقيات السموم والملوثات البيئية في مكونات النظام البيئي الآن بعد أن غدت مشكلة التلوث البيئي الذي لا يعترف بأى حدود من أخطر المشاكل على مستوى العالم، حيث تغلغت السموم والملوثات البيئية في كل مكونات النظام البيئي حتى أصبح الإنسان لا جئ بيئته.

والله نسأل أن يكون هذا الكتاب إضافة لها ثقلها ومرجعا يستفيد منه العاملون الباحثون في هذا المجال، والذي تقتضيه تماما مكتبتنا العربية، كالكيميائيين والزراعيين وطلبة الدراسات العليا وكافة المهتمون بعلم وشئون البيئة.

والله ولى التوفيق

الناشر

عبد الحى أحمد فؤاد

صدر أيضا للناسر

- ♦ ديناميكية السموم والملوثات البيئية واستجابة الجهاز التنفسي والدورى لهما
- ♦ الملوثات البيئية والسموم . الديناميكية واستجابة الجهاز الهضمى لهما
- ♦ التلوث البيئي والسموم . الديناميكية واستجابة الجهاز العصبى لهما
- ♦ السموم والملوثات البيئية . الديناميكية واستجابة الجهاز التناسلى والبولى لهما .
- ♦ دورة السموم والملوثات البيئية في مكونات النظام البيئي
- ♦ أسس علم السموم
- ♦ الملوثات الكيميائية للبيئة
- ♦ التلوث وحماية البيئة . قضايا البيئة من منظور إسلامى
- د. فتحى عفيفى
- د. فتحى عفيفى
- د. فتحى عفيفى
- د. فتحى عفيفى
- د. فتحى عفيفى
- د. جمال عويس
- د. منير حجاب

دار الفجر للنشر والتوزيع

4 شارع هاشم الأشقر - النزهة الجديدة - القاهرة

هاتف: 2944094

تليفون: 2944119